Einfluss der Ligandensubstitution auf die energetische Lage der Triplettzustände in C^C*-cyclometallierten Pt(II) Methyl-Phenyl-Imidazolium-Komplexen und deren Photophysik

Bachelorarbeit

von

Tobias Böhmer

Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

1. Gutachterin: Prof. Dr. Christel M. Marian

2. Gutachter: Prof Dr. Christian Ganter

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit mit dem Titel „Einfluss der Ligandensubstitution auf die energetische Lage der Triplettzustände in C^C*-cyclometallierten Pt(II) Methyl-Phenyl-Imidazolium-Komplexen und deren Photophysik“ selbständig und nur mit den angegebenen Quellen erstellt habe.

Wörtliche oder inhaltliche Stellen, sowie Abbildungen und Formeln, die aus anderen Werken entnommen worden sind, sind als solche gekennzeichnet.

_____ _____

(Tobias Böhmer) (Ort, Datum)

Danksagung

Eine aufregende und nervenaufreibende Zeit, die ich ohne die ganze Hilfe nicht überstanden hätte, geht zu Ende. Daher will ich mich auf diesem Wege bei allen bedanken, die mich über die gesamte Zeit unterstützt haben.

Zuerst gilt mein Dank Frau Prof. Dr. Christel M. Marian. Danke für die Möglichkeit meine Bachelorarbeit in Ihrem Arbeitskreis anzufertigen und für die Auswahl dieses interessanten Themas. Danke auch für die hilfreichen Anregungen und die konstruktive Kritik.

Bei Herrn Prof. Dr. Christian Ganther möchte ich mich für die Übernahme der Zweitkorrektur herzlich bedanken.

Nicht weniger gilt mein Dank Frau Dr. Jelena Föller und Herrn Adrian Heil für die gute Betreuung während der Bearbeitungszeit. Danke für eure Geduld und das Beantworten jeder noch so kleinen Frage.

Ein großes Dankeschön an den Arbeitskreis für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Besonders will ich mich dabei bei Gudrun Brauwers und Daniel Friese für die überaus interessanten und unterhaltsamen Gespräche bedanken. Das gleiche gilt natürlich auch für Dennis Dombrowski und Marcel Loebnitz. Ohne euch wäre es nicht annähernd so kurzweilig geworden. Danke Daniel Hansch für die gute Zusammenarbeit.

Zuletzt möchte ich mich auch bei meiner Familie bedanken. Ich weiß es ist schwierig meine Passion zu verstehen, und dennoch schafft ihr es immer mich zu unterstützen und zu motivieren. Danke dafür!

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis 9

1 Einleitung 13

2 Theorie 14

2.1 Lumineszenz 14

2.2 Der Charakter eines angeregten Zustandes 16

2.2.1 Der MLCT-Zustand 17

2.2.2 Der LC-Zustand 17

2.2.3 Der MC-Zustand 17

2.2.4 Der LMCT-Zustand 18

2.3 Desaktivierungskanäle 18

2.3.1 Strahlende Desaktivierungsprozesse 19

2.3.2 Nicht-strahlende Desaktivierungsprozesse 19

2.4 Theoretische Grundlagen zu den Berechnungen 21

2.4.1 Dichtefunktionaltheorie (DFT) 21

2.4.2 Multireferenzkonfigurationswechselwirkung (MRCI) 23

2.4.3 DFT/MRCI 24

2.4.4 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie TDDFT 25

2.4.5 Verwendete Basissätze 25

2.4.6 Effektives Kernpotential (ECP) 26

2.4.7 Funktional PBE0 26

2.4.8 Funktional BHLYP 26

3 Durchführung und Details zur Rechnung 27

4 Ergebnisse und Auswertung 28

4.1 Der Grundzustand S_0 28

4.2 Absorptionsspektren 30

4.3 Der erste angeregte Singulett-Zustand S_1 35

4.4 Die niedrigsten angeregten Triplett-Zustände 37

4.4.1 Pt(MPIM)(acac) 37

4.4.2 Pt(MPIM)(acac) DFT/MRCI-Rechnungen 41

4.4.3 Pt(MPIM)(mes) 42

4.4.4 Pt(MPIM)(mes) DFT/MRCI-Rechnungen 44

4.5 Untersuchung der energetischen Barriere 45

5 Zusammenfassung 46

6 Literaturverzeichnis 48

7 Anhang 51

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
acac	Acetylacetonat
BHLYP	Becke's half and half HF/DFT hybrid exchange functional, Austauschfunktional aus Beckes und HF/DFT-Funktionalen
CSF	configuration state functions, Konfigurationszustandsfunktionen
DFT	density functional theory, Dichtefunktionaltheorie
ECP	effective core potential, effektives Kernpotential
GGA	generalized gradient approximation, verallgemeinerte Gradientennäherung
HF	Hartree-Fock
HOMO	highest occupied molecular orbital, höhstes besetztes Molekülorbital
IC	internal conversion, interne Konversion
ISC	intersystem crossing, Interkombinantion
LC	ligand-centered, ligandenzentriert
LDA	local density approximation, lokale Dichte-Approximation
LMCT	ligand-to-metal charge transfer
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital, niedrigstes unbesetzes Molekülorbital
MC	metal-centered, metallzentriert
MECP	minimum energy crossing point, Kreuzungspunkt minimaler Energie
MLCT	metal-to-ligand charge transfer, Metall-zu-Ligand Ladungstransfer
MO	molecular orbital, Molekülorbital
MRCI	multi-reference configuration interaction, Multireferenzkorrelations-Wechselwirkung
NHC	N-heterocyclic carben, N-heterocyclisches Carben
OLED	organic light emitting diodes, organische lichtemittierende Dioden
PBE0	Perdew-Burke-Ernzerhof exchange correlation functional, Perdew-Burke-Ernzerhof Austauschwechselwirkungsfunktional
PhOLED	phosphorescent organic light emitting diodes, phosphoreszierende organische lichtemittierende Dioden
PMMA	Polymethylmethacrylat
Pt(MPIM)(acac)	Platin-(II)-Komplex mit Methylphenylimidazol-Ligand und Acetyl-acetonat-Hilfsligand

Pt(MPIM)(mes)	Platin-(II)-Komplex mit Methylphenylimidazol-Ligand und mesityliertem Acetylacetonat-Hilfsligand
RISC	reversed intersystem crossing, reverse Interkombination
SV(P)	split-valence polarized, Basis mit Polarisationsfunktionen
SOC	spin-orbit coupling, Spin-Bahn-Kopplung
TDA	Tamm-Dancoff approximation, Tamm-Dancoff-Näherung
TDDFT	time-dependent density functional theory, zeitabhängige Dichte-funktionaltheorie
ZFP	zero-field-splitting, Nullfeldaufspaltung

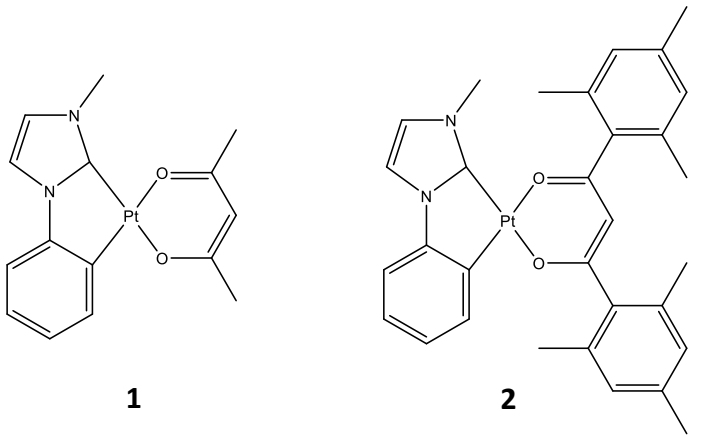
1 Einleitung

Organische lichtemittierende Dioden (OLED) haben in der technischen Anwendung wie beispielsweise der Herstellung von Displays mit immer größer werdenden Bildschirmdiagonalen enorm an Bedeutung gewonnen. Eigenschaften wie eine hohe Flexibilität und die Möglichkeit, OLED-Bildschirme durch mehrschichtiges Drucken herzustellen macht diese Technologie interessant. Doch da gerade bei portablen Endverbrauchergeräten der Stromverbrauch und damit auch die Akkulaufzeit eine große Rolle spielen, wird die Entwicklung neuer effizienter Materialien für die Herstellung von OLED immer wichtiger. [1]

Bei der Entwicklung neuer Emittermaterialien sind Blaulichtemitter besonders begehrte Dotiersubstanzen für die Fabrikation von OLED, denn während grün- und rotlichtemittierende Metallkomplexe bereits weitestgehend erforscht sind und neben hohen Quantenausbeuten auch eine hohe Energieeffizienz und lange Lebenszeiten aufweisen [2], sind Blaulichtemitter meist nicht stabil und verblassen bereits nach wenigen Betriebsstunden.

In Anbetracht dessen, dass der Energiebedarf für Beleuchtungen ungefähr 20 % des gesamten globalen Energiebedarfes entspricht, ist die Entwicklung neuer Matrixmaterialien, Lochleiterschichten und insbesondere der lichtemittierenden organischen Schicht von großem Interesse. [3]

Im Rahmen dieser Arbeit sollen zwei Pt(II)-Komplexe mit jeweils einem cyclometallierten NHC-Liganden und einem Acetylacetonat (acac)-Hilfsliganden quantenchemisch untersucht werden, welche bereits von der Arbeitsgruppe von Thomas Straßner (TU Dresden) hinsichtlich der photophysikalischen Eigenschaften analysiert wurden. Beide Komplexe sind in Abbildung 1 dargestellt und weisen das gleiche Grundgerüst auf, während sie sich bei den Substituenten am Hilfsliganden unterscheiden. Dabei soll die Benennung der Komplexe aus den Ergebnissen der Arbeitsgruppe Straßner übernommen werden. Der unsubstituierte Komplex heißt im Folgenden Pt(MPIM)(acac) und der mesitylsubstituierte erhält gemäß der Substitution Pt(MPIM)(mes) als Namen.



1 **2**

Abb. 1: Die in der Arbeitsgruppe Straßner untersuchten cyclometallierten Pt(II)-Komplexe [links: Pt(MPIM)(acac) **1**; rechts: Pt(MPIM)(mes) **2**].

Die unterschiedliche Substitution äußert sich in grundlegend verschiedenen photophysikalischen Eigenschaften. [4] Allem voran sind die unterschiedlichen Quantenausbeuten anzuführen. Während die Methyl-substituierte Verbindung eine interne Quantenausbeute von 7 % aufweist, hat die mesitylsubstituierte Verbindung eine Quantenausbeute von 82 %. Die Vermutung aus der Arbeitsgruppe von Thomas Straßner, dass die Substitution einen Einfluss auf die relative Lage der niedrigsten Triplett-Zustände hat, soll mit eigenen Rechnungen zu den verschiedenen Komplexen überprüft werden.

2 Theorie

Nachfolgend sollen zusätzlich theoretische Grundlagen zur Erklärung des Phänomens dargestellt werden. Dazu gehören unter anderem die verschiedenen Charaktere eines angeregten Zustandes und der Unterschied zwischen radiativen und nicht-radiativen Desaktivierungsprozessen.

2.1 Lumineszenz

Als Lumineszenz wird der Prozess der Emission elektromagnetischer Strahlung eines Moleküls unter Relaxation aus einem angeregten Zustand in den Grundzustand im nichtthermischen Gleichgewicht bezeichnet. [5] Die Wellenlänge variiert mit der Energie der emittierten Strahlung. Idealerweise liegt die Wellenlänge im sichtbaren Spektralbereich. Ist dies der Fall, so eignet sich ein organisches Material für die Anwendung in OLED.

Bei dem Begriff Lumineszenz wird einerseits unterschieden, wie das Molekül in den angeregten Zustand versetzt wurde und andererseits von welcher Natur das emittierte Licht

ist. So kann ein Molekül mit elektromagnetischer Strahlung (Photolumineszenz), mit Elektronen und elektrischen Feldern (Elektrolumineszenz), mit radioaktiver Strahlung (Radiolumineszenz), in Folge einer chemischen Reaktion (Chemolumineszenz), durch mechanische Belastung (Triboluminеszenz) oder durch eine Erhöhung der Temperatur (Thermolumineszenz) angeregt werden. Beim emittierten Licht muss hingegen zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterschieden werden. [6]

Konkret bedeutet das, dass bei der Elektrolumineszenz in Folge der Rekombination von Elektronen und Löchern das Molekül in den angeregten Zustand versetzt wird. Das bedeutet ein Elektron in einem Grenzorbital wird in ein energetisch höher gelegenes Orbital angehoben. Die Anteile der Anregung in den Singulett- bzw. Triplett-Zustand ergeben sich aus der Spinstatistik (25 % Singulett, 75 % Triplett). [7] Die Verweilzeit in diesen Zuständen wird allgemein als Lebenszeit bezeichnet.

Bei der Relaxation oder Desaktivierung der angeregten Zustände wird zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterschieden. Fluoreszenz bezeichnet die Emission elektromagnetischer Strahlung aus einem angeregten Zustand in den Grundzustand gleicher Multiplizität. Der Spinstatistik entsprechenden Besetzung des Singulett-Zustandes von nur 25 % beläuft sich die interne Quantenausbeute, sofern der energetische Abstand zwischen Singulett- und Triplett-Zustand kein RISC zulässt [8], auf maximal diesen Wert. Phosphoreszenz hingegen beschreibt die Emission elektromagnetischer Strahlung aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand anderer Multiplizität. Die interne Quantenausbeute beläuft sich auf 75 %. Über die geeignete Wahl des Emitters können in PhOLED durch hohe Spin-Bahn-Kopplungen (SOC) hohe ISC-Raten [7] ermöglicht werden. In Abbildung 2 ist ein Schema einer PhOLED abgebildet. Da die Phosphoreszenz in diesem Fall mit den nichtstrahlenden Prozessen konkurrieren kann, steigt die maximale interne Quantenausbeute auf idealerweise 100 % an. [2]

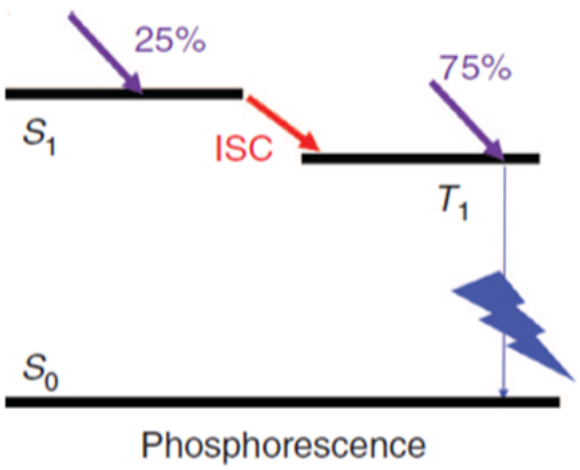


Abb. 2: Schematische Darstellung der Grund- und angeregten Zustände mit dem dazugehörigen Desaktivierungskanal einer PhOLED. [2]

2.2 Der Charakter eines angeregten Zustandes

Eine elektronische Anregung kann aus verschiedene besetzen Grenzorbitalen in unbesetzte Grenzorbitale erfolgen. Abhängig von den beteiligten Orbitalen lassen sich verschiedene Charaktere eines angeregten Zustandes unterscheiden. Zur Erklärung der möglichen Zustände nach einer Anregung reicht die Betrachtung der besetzten, bindenden π- und d-Orbitale, sowie deren unbesetzte antibindende Pendants (π* und d*). Die nachfolgende Abbildung zeigt ein stark vereinfachtes MO-Schema, in dem die verschiedenen Übergänge beispielhaft charakterisiert und entsprechend ihrer relativen Energien zueinander sortiert sind. [9]

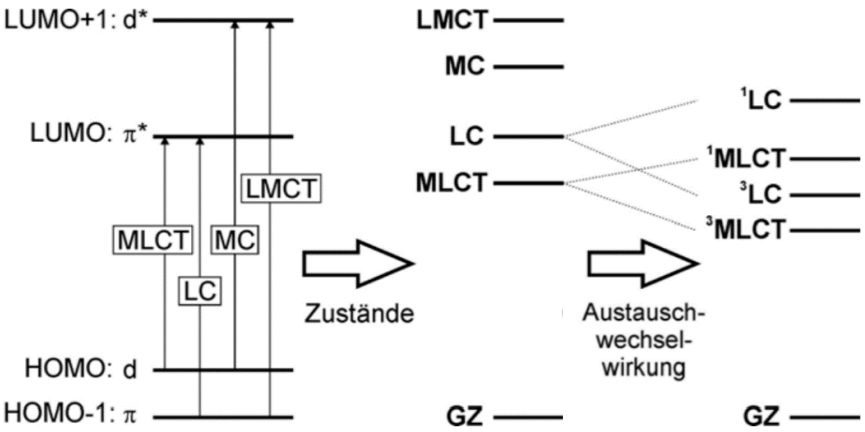


Abb. 3: Schematisches MO-Schema mit besetzen π- und d-Orbitalen, sowie unbesetzten π*- und d*-Orbitalen (links). Abfolge der angeregten Zustände gemäß ihrer energetischen Aufspaltung (rechts). [9]

Es ist zu beachten, dass diese Abbildung ein Beispiel darstellt. In realen Systemen können die energetische Reihenfolge und die Art der Orbitale variieren, sowie die energetische Aufspaltung der einzelnen Zustände verschieden sein. In der Abbildung ist zu erkennen, dass sich der Charakter eines Zustandes durch die an der Anregung beteiligten Orbitale unterscheidet. Ihre relative energetische Rangfolge ergibt sich aus den Energiebeträgen, die zur Anregung nötig sind. Im Folgenden sollen die sich aus den verschiedenen Anregungen ergebenden Charaktere der angeregten Zustände einzeln näher erklärt werden.

2.2.1 Der MLCT-Zustand

Aufgrund der beteiligten Orbitale wird der MLCT-Zustand (metal-to-ligand charge transfer) auch als dπ*-Zustand bezeichnet, bei dem infolge einer elektronischen Anregung Elektronendichte vom Metall (d) zum Liganden (π*) verschoben wird. [9]

Durch ein hohes Maß an Spin-Bahn-Kopplung (SOC) weist der Übergang zwischen angeregtem Triplett- zum Grundzustand eine erhöhte Erlaubtheit auf. Bei strahlenden Übergängen sind die radiativen Ratenkonstanten der MLCT-Zustände folglich hoch. [10] Abhängig von der Ligandenfeldaufspaltung können MLCT-Zustände den energetisch niedrigsten Zustand bilden und die Emissionseigenschaften beeinflussen.

2.2.2 Der LC-Zustand

Der ligandenzentrierte Zustand (LC) wird auch ππ*-Zustand genannt, wenn im Rahmen der elektronischen Anregung die π-artigen Ligandenorbitale beteiligt sind. Bei einer Verschiebung der Ladungsdichte im Liganden selbst liegt ein ILCT (intra-ligand charge transfer) und beim Übergang der Ladungsdichte zwischen zwei Liganden ein LLCT (ligand-to-ligand charge transfer) vor.

LC-Triplett-Zustände sind nicht emissiv, jedoch liegen in realen Systemen MLCT- und LC-Zustände meist als Mischung vor, bei denen Elektronendichte nicht vollständig, aber doch entscheidend zwischen Metall und Ligand verschoben wird. Das Maß an MLCT-Charakter kann über die sogenannte Nullfeldaufspaltung (zero-field-splitting, ZFS) abgeschätzt werden. [10, 11]

2.2.3 Der MC-Zustand

Eine Population des MC-Zustandes (auch dd*-Zustand) entspricht einer Besetzung des stark antibindenden Linearkombination des d - Orbitals des Metallatoms im Ligandenfeld. Der stark antibindende Charakter äußert sich in einer Erhöhung des Abstandes zwischen dem Metallatom und den Liganden. MC-Geometrien sind im Vergleich zum Grundzustand demnach meist sehr verzerrt. Infolge der geometrischen Verzerrung kann es bisweilen zu einem reversiblen oder gar irreversiblen Bindungsbruch zwischen dem Metall und dem Liganden kommen. [9] Das hätte eine dauerhafte Veränderung der photophysikalischen

Eigenschaften zur Folge. Darüber hinaus sind die Ratenkonstanten für strahlungslose Desaktivierungsprozesse aus dem MC-Zustand hoch.

Aufgrund der genannten Gründe gilt es, die Besetzung des MC-Zustandes eines Moleküls durch eine energetische Destabilisierung zu vermeiden. Dies geschieht beispielsweise durch die Verwendung eines drei- oder vierzähnigen Liganden oder einer ausgewählten Matrix, die die Rigidität des Moleküls erhöht und mögliche Verzerrungen erschwert. [10] Darüber hinaus kann die Ligandenfeldaufspaltung erhöht werden, wodurch niedrig liegenden Triplett-Zustände weiter herabgesetzt und thermische Barrieren weiter erhöht werden können. [9] Letzteres ist durch die Einbringung des N-heterocyclischen Carben-Liganden bereits erfüllt. NHC-Liganden sind starke σ-Donoren und π-Akzeptoren [12], wodurch die Ligandenfeldaufspaltung deutlich erhöht wird.

2.2.4 Der LMCT-Zustand

Der LMCT-Zustand (Ligand-to-metal charge transfer) wird auch als πd*-Zustand bezeichnet. Dieser ergibt sich aus der Verschiebung der Ladungsdichte vom Liganden (π) zum Metall (d*). Da dieser Zustand energetisch deutlich höher liegt als die zuvor erläuterten Zustände, kann er für die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der cyclometallierten Pt(II)-Komplexe vernachlässigt werden. [9]

2.3 Desaktivierungskanäle

Wie bereits erwähnt wurde, unterscheiden sich die zu untersuchenden Pt(II)-Komplexe hinsichtlich ihrer internen Phosphoreszenzquantenausbeute grundlegend. Dabei kann die Quantenausbeute allgemein als das Verhältnis von Ratenkonstanten der strahlenden zu den nicht-strahlenden Desaktivierungsprozessen bezeichnet werden. [10] Demnach gilt:

$$\boldsymbol{\Phi_{Phos}} = \frac{\boldsymbol{k_r}}{\boldsymbol{k_r} + \boldsymbol{k_{nr}}} \qquad \textbf{(1)}$$

mit $\boldsymbol{\Phi_{Phos}}$ = interne Phosphoreszenzquantenausbeute

$\boldsymbol{k_r}$ = Ratenkonstante der strahlenden Desaktivierungsprozesse

$\boldsymbol{k_{nr}}$ = Ratenkonstante der nicht-strahlenden Desaktivierungsprozesse

Nach der Gleichung muss zur Erhöhung der internen Phosphoreszenzquantenausbeute entweder die Ratenkonstante der strahlenden Prozesse erhöht oder die Ratenkonstante der nichtstrahlenden Prozesse verringert werden. Im Folgenden sollen die unterschiedlichen Desaktivierungsprozesse differenziert werden.

2.3.1 Strahlende Desaktivierungsprozesse

Unter strahlenden Prozessen wird nur die Relaxation aus einem angeregten Zustand unter Emission elektromagnetischer Strahlung verstanden (siehe 2.1 Lumineszenz), nicht aber die Relaxation unter Abgabe von Wärme- oder Schwingungsenergie. [5]

Gemäß der Regel von Kasha relaxiert ein Molekül nach der Anregung mittels Internal Conversion (IC) oder Intersystem Crossing (ISC) schnell in den energetisch niedrigsten Zustand, von dem letztendlich die Emission ausgeht.

Im Rahmen der Femtosekundenspektroskopie wurde jedoch nachgewiesen, dass auch die Emission aus höher liegenden Zuständen möglich ist. Aktivierungsbarrieren zwischen zwei emissiven Zuständen können die Relaxation bei hinreichend niedrigen Temperaturen thermisch verbieten und somit für eine Emission aus energetisch höheren Zuständen sorgen. [10]

Vorherrschende Desaktivierungspfade können daher nur genau bestimmt werden, wenn sowohl Singulett-Grund- und angeregter Zustand, sowie die niedrig liegenden Triplett-Zustände einzeln optimiert wurden, deren relative energetische Lage zueinander bekannt ist und neben den Ratenkonstanten für emissive Prozesse auch der Charakter der Zustände ermittelt wurde.

2.3.2 Nicht-strahlende Desaktivierungsprozesse

Im Zuge der Relaxation aus dem angeregten Zustand sind neben den strahlenden Prozessen auch nicht-strahlende Prozesse möglich. Dabei ist der wichtigste intramolekulare Löschprozess die thermische Besetzung metallzentrierter Zustände.

Metallzentrierte Zustände liegen an der Grundzustandsgeometrie energetisch meist über den für die Emission verantwortlichen angeregten Zuständen eines Übergangsmetallkomplexes (siehe 2.2.3 Der MC-Zustand). Eine Geometrierelaxation nach einer vertikalen Anregung führt

typischerweise zu einer deutlichen Energieabsenkung des MC-Zustandes bei gleichzeitiger Anhebung des elektronischen Grundzustandes. Die Überwindung einer sich aus der Geometrieänderung ergebenden energetischen Barriere erfordert demnach eine Aktivierungsenergie, sodass nur bei hinreichender Temperatur eine rasche Population des MC-Zustandes stattfinden wird (siehe Abbildung 4). Von dort aus wird das System schnell in den Grundzustand relaxieren ohne elektromagnetische Strahlung zu emittieren, denn der sogenannte MECP (minimum energy crossing point) zwischen MC- und Grundzustand ist aufgrund der starken geometrischen Verzerrung leicht zugänglich. MC-Zustände weisen daher sehr hohe nichtradiative Desaktivierungsraten k_{nr} auf [13]. Die hohe Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem angeregten und dem Grundzustand ermöglicht zudem eine hohe ISC-Rate. [10]

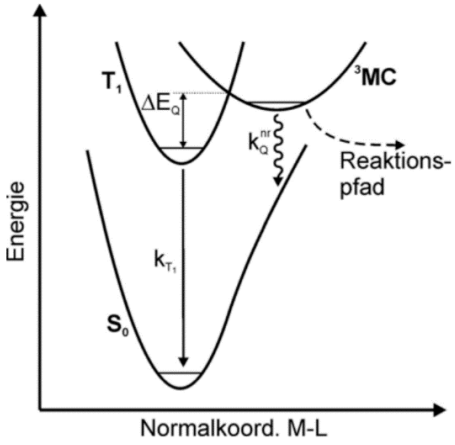


Abb. 4: Schematische Darstellung der thermischen Besetzung eines MC-Zustandes mit anschließender nichtradiativen Desaktivierung. [9]

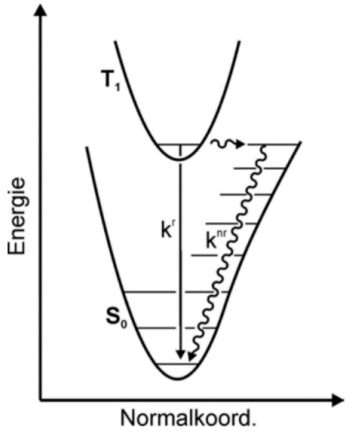


Abb. 5: Schematische Darstellung einer Vibrationslöschung. [9]

Einen geringen Einfluss hat zudem der intramolekulare nichtradiative ISC-Prozess von angeregten LC-Triplett-Zuständen in den Grundzustand unter Abgabe der Anregungsenergie an die Schwingungsmoden des Grundzustandes. Dieser Prozess wird vereinfacht als Vibrationslöschung bezeichnet. [13] Die Voraussetzungen dafür sind eine hohe Spin-Bahn-Kopplung und ein größerer Überlapp der Wellenfunktionen durch eine vibronische Kopplung. [9]

Aus dem Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustands erfolgt der Übergang in ein angeregtes Schwingungsniveau gleicher Energie des elektronischen Grundzustands (siehe Abbildung 5). Über eine vibronische Relaxation wird die Anregungsenergie letztendlich in Form von Wärme abgegeben.

2.4 Theoretische Grundlagen zu den Berechnungen

2.4.1 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist ein Modell zur Berechnung der minimalen Grundzustandsenergie und den elektronischen Eigenschaften eines Moleküls. Es wurde bereits 1964 entwickelt, erlangte jedoch erst zwischen 1980 und 1990 große Aufmerksamkeit hinsichtlich quantenchemischer Berechnungen. [14]

Die Bestimmung der Energie eines Systems wird mit zunehmender Anzahl beteiligter Teilchen komplizierter, denn das Vielteilchenproblem hängt von 4N Variablen (Raumkoordinaten und Spin) ab. P. C. Hohenberg und W. Kohn führten die Elektronendichte, eine Observable, die nur noch von 3 Koordinaten (Raumkoordinaten) abhängt [14], ein und ermöglichten somit erstmals eine Berechnung der Energie.

Das Integral der Dichte über den gesamten Raum entspricht der Gesamtzahl der Elektronen N im System [15] und es gilt:

$$\boldsymbol{N = \int \rho(r) dr} \qquad \textbf{(2)}$$

mit $\boldsymbol{N}$ = Anzahl der Elektronen

$\boldsymbol{\rho(r)}$ = Elektronendichte

Dabei ist die zu berechnende Energie ein Funktional der Dichte im elektronischen Grundzustand. Demnach gilt:

$$\boldsymbol{E = E_0[\rho_0]} \qquad \textbf{(3)}$$

mit $\boldsymbol{E_0[\rho_0]}$= Grundzustandsenergie als Funktional der Grundzustandselektronendichte

Der Kohn-Sham-Formalismus verwendet für die Berechnung solcher Funktionale Orbitale. Die Dichte ρ stellt dabei eine Summe des Betragsquadrats aller Orbitale dar [15] und es gilt:

$$\boldsymbol{\rho = \sum_{k}^{n} |\Psi_k(r)|^2} \qquad \textbf{(4)}$$

Dabei kann das Dichtefunktional $E_0[\rho_0]$ über eine der Schrödingergleichung ähnliche Form [15, 16] in verschiedene Funktionale aufgeteilt werden:

$$\boldsymbol{E}[\boldsymbol{\rho}] = \boldsymbol{T}[\boldsymbol{\rho}] + \boldsymbol{E_{ne}}[\boldsymbol{\rho}] + \boldsymbol{J}[\boldsymbol{\rho}] + \boldsymbol{K}[\boldsymbol{\rho}] \quad \textbf{(5)}$$

mit $\boldsymbol{T}[\boldsymbol{\rho}]$ = Funktional der kinetischen Energie

$\boldsymbol{E_{ne}}[\boldsymbol{\rho}]$ = Funktional der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen

$\boldsymbol{J}[\boldsymbol{\rho}]$ = Funktional der Coulomb-Abstoßung der Elektronen

$\boldsymbol{K}[\boldsymbol{\rho}]$ = Funktional der Austauschwechselwirkung

Das Funktional $E_{ne}[\rho]$, das die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen beschreibt, und das Funktional J[ρ], das die Coulomb-Abstoßung der Elektronen repräsentiert, können durch klassische Ausdrücke beschrieben werden. Die Funktionale T[ρ], für die kinetische Energie, und K[ρ], für die Austauschwechselwirkung können so nicht berechnet werden [16].

Dadurch können die Terme in einen exakten und einen Korrekturterm aufgeteilt werden. Für das Kohn-Sham-Dichtefunktional ergibt sich demnach:

$$\boldsymbol{E_{DFT}}[\boldsymbol{\rho}] = \boldsymbol{T_s}[\boldsymbol{\rho}] + \boldsymbol{E_{ne}}[\boldsymbol{\rho}] + \boldsymbol{E_{xc}}[\boldsymbol{\rho}] \quad \textbf{(6)}$$

mit $\boldsymbol{T_s}[\boldsymbol{\rho}]$ = Funktional der kinetischen Energie eines nicht wechselwirkenden Systems

$\boldsymbol{E_{xc}}[\boldsymbol{\rho}]$ = Funktonal der Austauschkorrelationswechselwirkung und einer Korrektur der kinetischen Energie

Die kinetische Energie $T_s[\rho]$ wird dabei mithilfe der Orbitale exakt berechnet:

$$\boldsymbol{T_s}[\boldsymbol{\rho}] = \sum_{\boldsymbol{i}}^{\boldsymbol{n}} \langle \boldsymbol{\Phi_i}| -\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\boldsymbol{\nabla^2}|\boldsymbol{\Phi_i}\rangle \quad \textbf{(7)}$$

Für das Austausch-Korrelations-Funktional gilt:

$$\boldsymbol{E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho])} \quad \textbf{(8)}$$

mit $\boldsymbol{E_{ee}[\rho]}$ = Funktional für die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen

Die Berechnungen mit der DFT sind hinsichtlich des Rechenaufwands mit der Hartree-Fock-Rechnung (HF) vergleichbar. Der große Vorteil gegenüber HF ist, dass zusätzlich, wenn auch geschätzt, die dynamische Elektronenkorrelation mitberücksichtigt wird [16].

2.4.2 Multireferenzkonfigurationswechselwirkung (MRCI)

Die Multireferenzkonfigurationswechselwirkung (MRCI) ist eine Methode zur exakten Berechnung der Energie eines Systems. Sie beruht auf der Linearkombination sogenannter Konfigurationszustandsfunktionen (CSFs). Durch die Variation der darin enthaltenen Koeffizienten kann die Energie eines Systems genähert (bei einer vollständigen Basis sogar exakt) bestimmt werden. [17]

$$\boldsymbol{\Psi_{CI} = c_0\Psi_0 + \sum_{a}^{occ}\sum_{r}^{virt} c_a^r\Psi_a^r + \sum_{a}^{occ}\sum_{b}^{occ}\sum_{r}^{virt}\sum_{s}^{virt} c_{ab}^{rs}\Psi_{ab}^{rs} + \cdots} \quad \textbf{(9)}$$

Der Vorteil dieser Methode ist, dass die erhaltenen Energien durch die Wahl der Basis systematisch verbessert werden können und im Falle einer sogenannten „Full CI“ für eine gegebene Orbitalbasis die exakte Energie wiedergibt. Der große Nachteil neben der aufwändigen Behandlung der dynamischen Elektronenkorrelation ist der erhebliche Rechenaufwand, weswegen MRCI eine kostenintensive Methode ist.

Um die Stärken der Dichtefunktionaltheorie und der Multireferenzkonfigurations-wechselwirkungs-Methode zu vereinen, wurde die sogenannte DFT/MRCI-Methode entwickelt. [17]

2.4.3 DFT/MRCI

DFT/MRCI stellt eine Kombination aus der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie und der Multireferenzkonfigurationswechselwirkung dar. Diese Methode wurde 1999 von S. Grimme und M. Waletzke entwickelt [17] und speziell für das Funktional BHLYP parametrisiert. Die prinzipielle Idee hinter der Kombination ist die Berücksichtigung der dynamischen Korrelation über DFT und der nicht-dynamischen Korrelation über MRCI. Die Kombination beider Methoden (Reduzierung der CFSs und einer Selektion, der zu berechnenden Konfigurationen) zeichnet sich insbesondere durch das Einsparen von Berechnungszeiten, sowie der Möglichkeit große Moleküle und deren Charge-Transfer Zustände berechnen zu können aus [17, 18].

Es wird ein effektiver Hamiltonoperator mit dem Kohn-Sham-Fock-Operator konstruiert:

$$\boldsymbol{F_{ij}^{KS} = h_{ij} + (i|v_{xc}(\rho)|j) + \sum_{k} \bar{n}_k (ij||kk)} \qquad \textbf{(10)}$$

Dabei können die Hamilton-Matrixelemente zwischen zwei CSFs in die Diagonalelemente, Nichtdiagonalelemente mit gleichem Raumteil und den Nichtdiagonalelementen mit Ein- oder Zweielektronendifferenz im Raumteil unterteilt werden.

Diese Elemente unterscheiden sich abhängig vom verwendeten Hamiltonoperator. Der in dieser Arbeit verwendete Hamiltonoperator R2018 [19] wurde von Adrian Heil neu parametrisiert. Die neu parametrisierten Operatoren können die energetische Lage und den Charakter durch von der Multiplizität unabhängige Parametersätze besser beschreiben.

Vom originalen Hamiltonoperator unterscheiden sich die angepassten Operatoren hinsichtlich der Skalierungsfaktoren, die die energetische Aufspaltung zwischen den CSFs aufrechterhalten, und den Dämpfungsfunktionen. Diese wurden eingeführt, um eine Doppeltzählung der dynamischen Korrelation zu vermeiden.

Original $$\boldsymbol{H_{nn'} = p_1 \cdot e^{-p_2 \cdot \Delta E^4} \cdot H_{nn'}^{CI}} \qquad \textbf{(11)}$$

R2018 $$\boldsymbol{H_{nn'} = p_1 \cdot e^{-p_2 \cdot \Delta E^6} \cdot H_{nn'}^{CI}} \qquad \textbf{(12)}$$

Sie beeinflussen die Anregungsenergien für angeregte Zustände und mit R2018 wurde ein Parametersatz erstellt, der für die Beschreibung von Übergangsmetallkomplexen gut geeignet

ist. Dabei beläuft sich der Fehler hinsichtlich der relativen Energien für große Systeme mit mehr als 100 Elektronen auf 0,2 – 0,3 eV [17].

Um dem erheblichen Rechenaufwand der MRCI-Methode entgegenzuwirken, kann die Anzahl der Anregungen limitiert werden. In dieser Arbeit wurden nur Einfach- und Doppelanregungen berücksichtigt. (siehe Gleichung 9)

2.4.4 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie TDDFT

Die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) stellt eine Erweiterung der DFT dar, um neben dem elektronischen Grundzustand auch elektronisch angeregte Zustände berechnen zu können. Dazu wird auf Basis des Runge-Gross-Theorems die Veränderung der Grundzustandselektronendichte im zeitlich variierenden elektrischen Feld berechnet. [20, 21]

Mit der sogenannten Tamm-Dancoff-Näherung (TDA) kann der Rechenaufwand signifikant verringert werden, wodurch TDDFT/TDA zu einer am meisten verwendeten Methode zur Berechnung elektronisch angeregter Zustände geworden ist. [22, 23]

Nachteil dieser Methode ist die nicht korrekte Beschreibung langreichweitiger elektronsicher Wechselwirkungen (Coulomb-Wechselwirkungen). Daher wird die Anregungsenergie um beispielsweise Charge-Transfer-zuständen unterschätzt. [24]

2.4.5 Verwendete Basissätze

Der SV(P)-Basissatz (Split valence polarized) beschreibt die Rumpf- sowie die Valenzorbitale mit separaten kontrahierten Gaußfunktionen. Zusätzlich werden für alle Atome außer den Wasserstoffatomen Polarisationsfunktionen verwendet. [25, 26]

Die Kontraktionsschemata [25, 26] der Basen im Programmpaket TURBOMOLE 7.0 [27] ist in Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1: Zusammenfassung des Kontraktionsschemas für alle vorliegenden Atomtypen beim Basissatz def-SV(P).

Atomtyp	Anz. der primitiven Funktionen	Anz. der kontrahierten Funktionen	Kontraktionsschema
C, N, O	24	14	[3s2p1d|7s4p1d]
Pt	50	25	[6s3p2d|7s6p5d]
H	4	2	[2s|4s]

2.4.6 Effektives Kernpotential (ECP)

Das in dieser Arbeit gewählte effektive Kernpotential (effective core potential, ECP) def-ecp [28] dient der Vereinfachung einer quantenchemischen Rechnung, verringert die benötigte Rechenzeit und erlaubt eine effiziente Berücksichtigung skalar-relativistischer Effekte. [29]

Das ECP ist ein Ein-Elektronen-Operator und ersetzt bei der Berechnung der Rumpforbitale den Coulomb- und den Austauschoperator im Hamiltonoperator. Valenzelektronen werden dabei stets explizit betrachtet. Diese Vereinfachung ist erlaubt, denn die Rumpforbitale verändern sich bei chemischen Reaktionen kaum und haben nur wenig Einfluss auf eine chemische Bindung. [14]

Für Platin wird das def-ecp verwendet, um die untersten 60 Elektronen (1s bis 4f) über ein Pseudopotential darzustellen. [28]

2.4.7 Funktional PBE0

Das Hybridfunktional PBE0 (Perdew-Burke-Ernzerhof exchange correlation functional) wird vom PBE-Funktional abgeleitet, welches auf der GGA (generalized-gradient approximation) basiert. Es kombiniert das HF-Austauschfunktional, das PBE-Austauschfunktional und den PBE-Korrelationsterm. [14, 30]

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4}E_x^{HF} + \frac{3}{4}E_x^{PBE} + E_c^{PBE} = \frac{1}{4}(E_x^{HF} - E_x^{PBE}) + E_{xc}^{PBE} \qquad \textbf{(13)}$$

2.4.8 Funktional BHLYP

Das Hybridfunktional BHLYP (Becke's half and half HF/DFT hybrid exchange functional with Lee, Yang and Parr correlation functional [31]) kombiniert, wie der Name bereits besagt, das HF-Austauschfunktional und dem LDA/B88-Austauschfunktional jeweils zur Hälfe ergänzt um den LYP-Korrelationsterm.

$$E_{xc}^{BHLYP} = \frac{1}{2}E_x^{HF} + \frac{1}{2}E_x^{LDA/88} + E_c^{LYP} \qquad \textbf{(14)}$$

3 Durchführung und Details zur Rechnung

Die Grundzustände der zu untersuchenden Moleküle wurden mit dem Programm Avogadro [32] erstellt und anschließend mit DFT-Rechnungen [26, 33] im Programmpaket Turbomole 7.0 [27] optimiert. Für die Optimierung wurden für alle Atome def-SV(P)-Basen [25, 26] verwendet und für das zentrale Platinatom zusätzlich das effektive Kernpotential def-ecp [28]. Als Funktional wurde PBE0 [34–36] gewählt. Schwingungsanalysen am Grundzustand wurden mit aoforce [26, 33] durchgeführt.

Angeregte Singulett-Zustände wurden mithilfe der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie TDDFT optimiert. Für die Triplett-Zustände wurde zusätzlich die TDA-Näherung verwendet [37–40]. Dabei waren die Basissätze, Kernpotential und Funktional identisch. Schwingungsanalysen an angeregten Zuständen wurden mit dem Programm snf [41] durchgeführt.

Ausgehend von allen Minimum-Strukturen wurden DFT/MRCI-Rechnungen [17, 19, 42] durchgeführt. Als Funktional wurde BH-LYP [31, 34, 35, 43, 44] gewählt. Für die Berechnung der RI-Integrale wurde das Programm ritraf [17] verwendet. Mit dem Programm rimp2prep wurden alle Orbitale mit einer Energie von unter -3 E_h und über +2 E_h eingefroren. Berechnet wurden für die Grundzustandsgeometrie von Komplex **1** 41 Singulett- und 40-Triplett-Zustände. Für alle anderen optimierten Strukturen von **1** und **2** wurden 21 Singulett- und 20 Triplett-Zustände berechnet. Dabei wurde der Hamiltonoperator R2018 [19] verwendet und der CI-Referenzraum auf 10 Elektronen in 10 Orbitalen mit maximal Doppelanregungen festgelegt. Für die Singulett-Zustände wird eine Multiplizität von 1 und die Triplett-Zustände eine Multiplizität von 3 gewählt. Es wurden jeweils zwei Rechnungen durchgeführt: im ersten Durchgang mit einem Selektionswert von 0,8 und im zweiten Durchlauf mit einem Selektionswert von 1,0.

Die mittels DFT/MRCI berechneten Linienspektren werden mithilfe des Programms plotter in ein Absorptionsspektrum überführt. Entsprechende Gaußverbreiterungen sind in den Ergebnissen angegeben.

Differenzdichten wurden mit dem Programm proper berechnet. Alle Abbildungen, Orbitale und Differenzdichten wurden mit jmol [45] visualisiert.

4 Ergebnisse und Auswertung

4.1 Der Grundzustand S_0

Für beide Moleküle konnte jeweils eine Grundzustandsstruktur optimiert werden. Nachfolgend sind die Grundzustandsgeometrien jeweils in einer frontalen Ansicht, sowie einer zweiten geeigneten Ansicht abgebildet, um die Struktur der Komplexe zu veranschaulichen.

Der unsubstituierte Komplex **1** weist eine planare Struktur auf, die in Abbildung 6 zu erkennen ist.

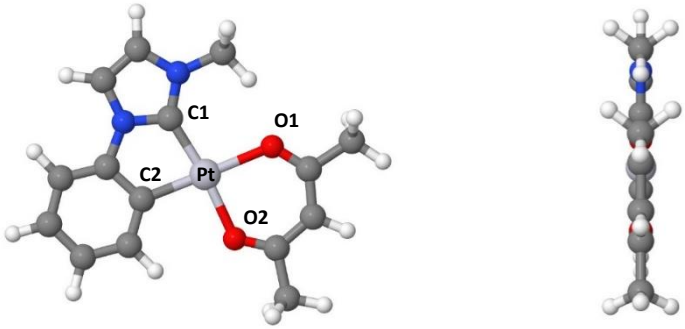


Abb. 6: Optimierte Grundzustandsgeometrie von Pt(MPIM)(acac).

Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen (siehe Tabelle 2). Zu erkennen ist, dass die Bindung zum Carben-Kohlenstoff (Pt-C1) des NHC-Liganden kürzer ist als die Bindung zum Phenylring (Pt-C2). Auch die Sauerstoffatome im acac-Liganden weisen, aufgrund des sterischen Effekts der Methylgruppe am Imidazol des NHC-Liganden, unterschiedliche Bindungslängen auf. Dabei zeigen alle Winkel der Koordinationsebene kleine Abweichungen zu den perfekten Winkeln von 90° in einem quadratisch planaren Molekül auf. Trotz intensiver Suche konnten jedoch keine experimentellen Strukturdaten für Komplex **1** gefunden werden. Vermutet wird dennoch, dass die Substitution nur einen geingfügigen Einfluss auf die Bindungssituation hat und die Bindungen mit den experimentellen Werten von Komplex **2** verglichen werden können.

Tabelle 2: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel im berechneten Grundzustand des Pt(MPIM)(acac)-Moleküls.

Bindung	**Bindungslänge [pm]**	
	Berechnet	**Exp.** [4]
Pt – C1	195	195,0
Pt – C2	199	198,8
Pt – O1	214	208,9
Pt – O12	209	204,7

Betrachtete Atome	**Winkel [°]**	
	Berechnet	**Exp.** [4]
C1 – Pt – C2	79,9	80,17
C1 – Pt – O1	99,3	-
C2 – Pt – O2	93,1	-
O1 – Pt O2	87,8	90,51

Die Optimierung des Komplexes **2** zeigt, dass auch der mesitylsubstituierte Komplex ein planares Grundgerüst aufweist. (siehe Abbildung 7) Dabei ragen die Mesitylreste aufgrund ihres enormen sterischen Anspruches aus der Ebene heraus. Ihr Winkel zur aufgespannten Komplex-Ebene ist verschieden. Während die Mesitylgruppe in der Nähe des Methylimidazols einen Winkel von 91,4 ° aufweist, ist der Mesitylrest in der Nähe des Phenyls deutlich stärker verdreht und weist einen Winkel von -72,2 ° auf.

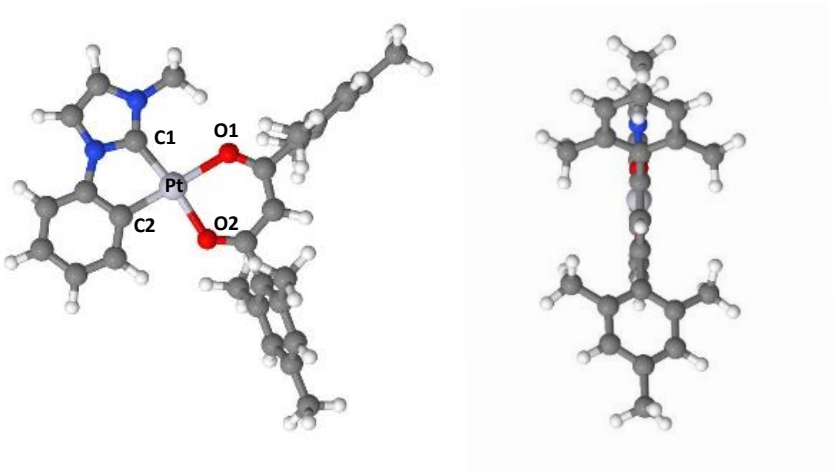


Abb. 7: Optimierte Grundzustandsgeometrie von Pt(MPIM)(mes).

Die entsprechenden Bindungslängen und -winkel sind Tabelle 3 zu entnehmen. Die Bindungslängen entsprechen denen des Pt(MPIM)(acac)-Komplexes. Hinsichtlich des perfekten Winkels von 90 ° sind die Abweichungen kleiner.

Tabelle 3: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel im berechneten und experimentell bestimmtem Grundzustand [4] des Pt(MPIM)(mes)-Moleküls.

Bindung	**Bindungslänge [pm]**	
	Berechnet	**Exp.** [4]
Pt – C1	195	195,0
Pt – C2	199	198,8
Pt – O1	214	208,9
Pt – O2	209	204,7

Betrachtete Atome	**Winkel [°]**	
	Berechnet	**Exp.** [4]
C1 – Pt – C2	80,0	80,17
C1 – Pt – O1	99,0	-
C2 – Pt – O2	92,9	-
O2 – Pt – O1	88,1	90,51

Ein Vergleich zwischen den Berechnungen beider Komplexe und dem Experiment zeigt, dass die Platin-Kohlenstoff-Bindungen sehr gut beschrieben werden können. Bei den Platin-Sauerstoff-Bindungen weichen die Werte mit 4-6 pm stark voneinander ab. Das lässt

vermuten, dass die gewählte Methode und insbesondere der verwendete Basissatz zur Beschreibung des partiell negativ geladenen Hilfsliganden ungeeignet sind.

Ein vollständiger Überblick über alle Bindungslängen und Bindungswinkel, sowie geeignete Diederwinkel, ist im Anhang zu finden.

4.2 Absorptionsspektren

Die Abbildungen 8 und 10 zeigen sowohl das von der Arbeitsgruppe Straßner experimentell bestimmte, als auch das von mir berechnete Absorptionsspektrum des jeweiligen Komplexes.

Das experimentelle Absorptionsspektrum von Pt(MPIM)(acac) wurde in einer PMMA Umgebung und in einem Bereich von 200 nm bis 460 nm bei Raumtemperatur aufgenommen. Etwaige Lösungsmitteleffekte wurden im Experiment nicht untersucht. [46] Für das theoretische Spektrum wurden 41 Singulett-Zustände und 40 Triplett-Zustände berechnet, um das Absorptionsverhalten hinreichend genau beschreiben zu können und den experimentell untersuchten Absorptionsbereich abzudecken. Dabei wurde die Spin-Bahn-Kopplung (SOC) vernachlässigt und ebenfalls keine Lösungsmitteleffekte berücksichtigt.

Da jedoch etwaige Intensitätsunterschiede und Verschiebungen auf die Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung (SOC) zurückzuführen sind, wurden von Frau Prof. Dr. Christel M. Marian Rechnungen durchgeführt, bei denen die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt wurde.

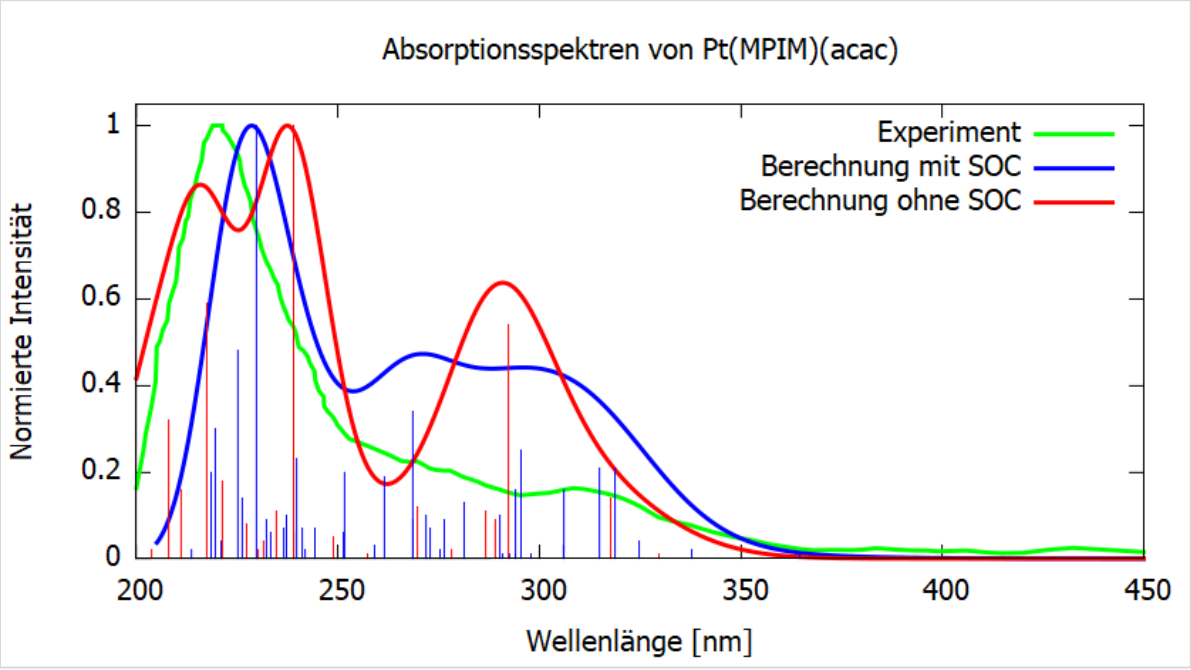


Abb. 8: Experimentelles Spektrum von Pt(MPIM)(acac) in PMMA bei Raumtemperatur, berechnetes Linienspektrum und berechnetes Absorptionsspektrum mit einer Gaußverbreiterung von 1500 cm^{-1} unter Berücksichtigung der SOC (blau), sowie unter Vernachlässigung der SOC (rot).

Das Experiment zeigt ein Absorptionsmaximum bei ungefähr 220 nm und eine deutlich schwächere Absorptionsbande bei ungefähr 310 nm. Die gefundenen Banden wurden jedoch nicht weiter charakterisiert. [46]

Das berechnete Spektrum basiert auf einem Linienspektrum, welches mithilfe einer Gaußverbreiterung mit einer Halbwertsbreite von 1500 cm^{-1} in das entsprechende Absorptionsspektrum überführt wurde. Es lassen sich drei dominante Übergänge wiederfinden. Zur Visualisierung werden die entsprechenden Differenzdichten (Violett entspricht einer Abnahme der Elektronendichte, während gelb eine Zunahme der Elektronendichte anzeigt) in Abbildung 9 dargestellt.

Die intensivste Bande mit einer Oszillatorstärke von 0,5276 liegt bei 239 nm und entspricht dem Übergang aus dem Grundzustand S_0 in den angeregten Zustand S_{14}. Der Übergang beschreibt eine lokale Anregung auf dem NHC-Liganden, sowie einer Ladungsübertragung vom Platin auf den NHC-Liganden. Den größten Anteil an der Anregung hat der HOMO-4 > LUMO-Übergang mit 25 %.

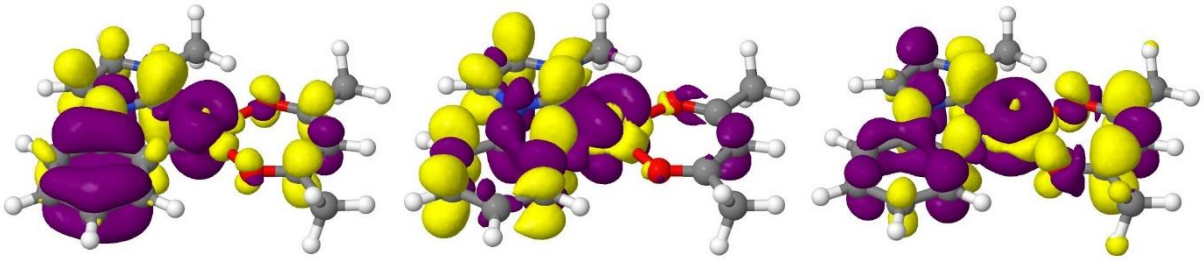


Abb. 9: Pt(MPIM)(acac). Differenzdichte der Anregungen bei 238 nm (S_0 – S_{14}, links), Differenzdichte der Anregung bei 217 nm (S_0 – S_{22}, mittig) und Differenzdichte der Anregung bei 292 nm (S_0 – S_3, rechts).

Die zweite Bande mit einer relativen Intensität von 91 % und einer Oszillatorstärke von 0,3100 ist dem Übergang von S_0 nach S_{22} zuzuordnen, liegt bei 217 nm und beschreibt eine Anregung vom Platin auf den NHC-Liganden. Dabei besitzt der HOMO > LUMO+3-Übergang mit 46 % den größten Anteil an der Anregung.

Der Übergang vom S_0 in den S_3 bildet die dritte Bande, ist mit einer relativen Intensität von 59 % und einer Oszillatorstärke von 0,2862 deutlich schwächer und liegt bei 292 nm. Er beschreibt einen Übergang vom Platin und dem NHC-Liganden auf den acac-Liganden. Der dominante Übergang der Anregung ist dabei zu 24 % der HOMO-1-LUMO-Übergang.

Die ersten beiden Übergänge entsprechen dem Absorptionsmaximum im Experiment. Dahingegen kann die deutlich schwächere Schulter im Experiment bei 310 nm durch die Berechnungen zwar gefunden werden und entspricht dem Übergang von S_0 nach S_2, lässt sich im berechneten Absorptionsspektrum aufgrund der geringen Oszillatorstärke von 0,0741 jedoch nicht beobachten. Im Experiment nicht vorhanden ist hingegen die Bande bei 292 nm.

Im zur Verfügung gestellten Absorptionsspektren, bei dem die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtig wurde, ist zu erkennen, dass die Spin-Bahn-Kopplung einen großen Einfluss auf das berechnete Absorptionsverhalten hat. Auch wenn in den Berechnungen mit SOC nur 21 Singulett- und 20 Triplett-Zustände berechnet wurden und das Spektrum somit bei 220 nm abbricht, ist das Absorptionsmaximum mit 228 nm im Vergleich zum Absorptionsspektrum ohne SOC bei 239 nm zu kleineren Wellenlängen verschoben und wird nur noch durch einen einzigen Peak beschrieben. Damit liegt es deutlich näher am experimentell bestimmten Maximum (220 nm). Zudem wird die intensive Absorptionsbande bei 292 nm (S_0 – S_3) aufgespalten. So verteilt sich der einzelne intensive Übergang auf mehrere Übergänge im Bereich von 270 nm bis 320 nm. Daher ergibt sich eine deutlich gleichmäßigere Absorption in diesem Wellenlängenbereich als bei der Berechnung ohne SOC, auch wenn die Intensität mit knapp 50 % noch deutlich von den experimentellen Beobachtungen abweicht. Eine Erhöhung der berechneten Anzahl an Wurzeln könnte für den Fall, dass im Bereich kleinerer Wellenlängen als 220 nm noch intensivere Übergänge gefunden werden, die relative Intensität der längerwelligen Übergänge weiter absenken.

Analog zum Komplex **1** wird auch das Absorptionsspektrum von Komplex **2** untersucht. Das experimentelle Spektrum des mesitylsubstituierten Komplexes wurde in einer Dichlormethan-Lösung bei Raumtemperatur aufgenommen und zeigt einen Wellenlängenbereich von 220 nm bis 450 nm. [4] Hier wurden 21 Singulett-Zustände und 20 Triplett-Zustände berechnet.

In Abbildung 10 ist zu erkennen, dass im untersuchten Wellenlängenbreich des Experiments das Absorptionsmaximum bei 220 nm liegt, wobei in unmittelbarer Nähe bei 241 nm eine starke Schulter zu erkennen ist. Drei weitere Banden deutlich geringerer Intensität sind bei 280 nm, 293 nm und 313 nm lokalisiert. Auch hier wurde der Charakter der Absorptionsübergänge nicht weiter spezifiziert. [4]

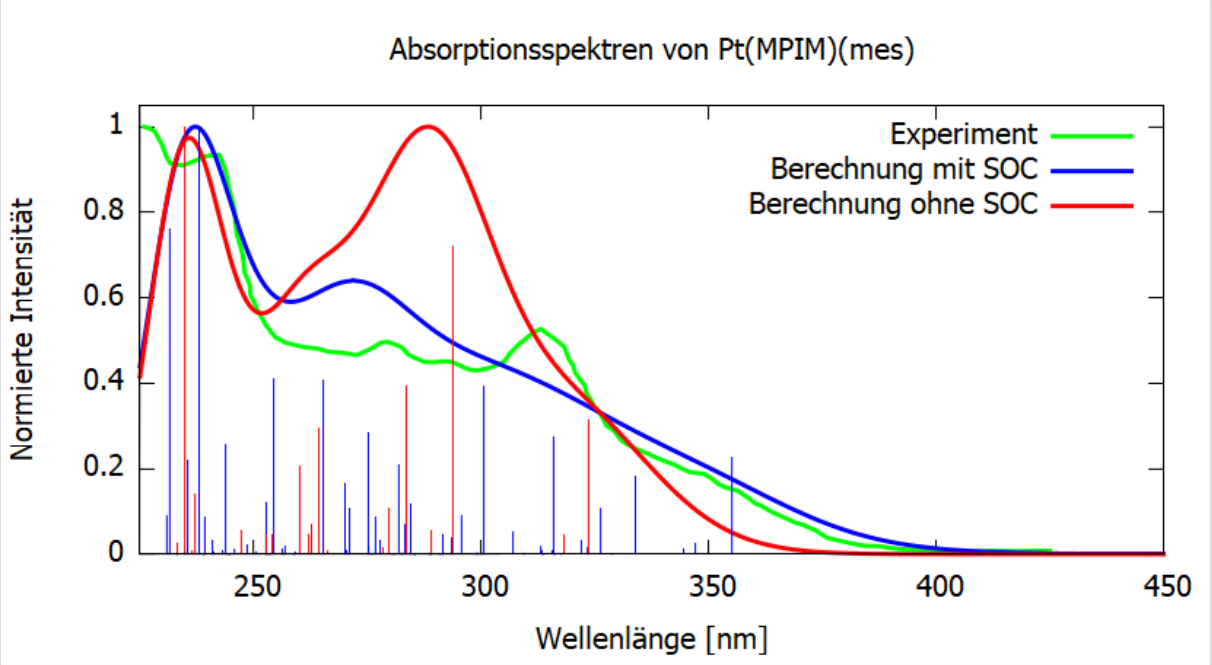


Abb. 10: Experimentelles Spektrum von Pt(MPIM)(mes) in Dichlormethan bei Raumtemperatur, berechnetes Linienspektrum und berechnetes Absorptionsspektrum mit einer Gaußverbreiterung von 1500 cm^{-1} unter Berücksichtigung der SOC (blau), sowie unter Vernachlässigung der SOC (rot).

Die Berechnungen ohne SOC entsprechen dem Absorptionsverhalten nur im Bereich des Absorptionsmaximums gut. Zu erkennen sind zwei intensive Banden. Die Bande mit der maximalen Intensität bei 290 nm setzt sich aus drei verschiedenen hellen Übergängen zusammen. Einer der Übergänge entspricht der Anregung von S_0 nach S_1 bei 324 nm und einer Oszillatorstärke von 0,11995. Dieser Übergang kann genauso wie der Übergang von S_0 nach S_3 bei 294 nm und einer Oszillatorstärke von 0,27528 als MLCT/LLCT-zustand charakterisiert werden. In beiden Fällen wird Ladungsdichte vom Zentralatom Platin und dem NHC-Liganden auf den acac-Liganden verschoben (siehe Abbildung 11).

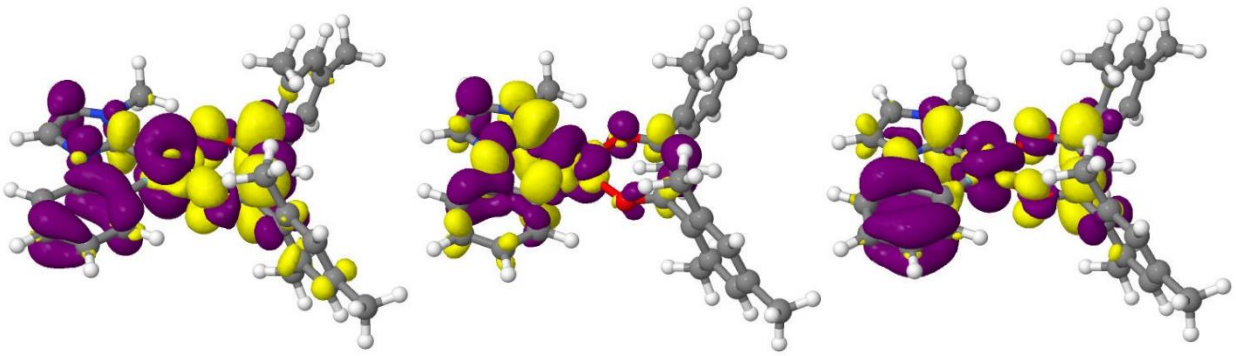


Abb. 11: Pt(MPIM)(mes). Differenzdichte der Anregung bei 294 nm (S_0 – S_3, links), Differenzdichte der Anregung bei 284 nm (S_0 – S_5, mittig) und Differenzdichte der Anregung bei 235 nm (S_0 – S_{19}, rechts).

Der dritte Zustand, der das Absorptionsmaximum bildet, besitzt dagegen einen MLCT/LC-Charakter, bei dem neben der lokalen Anregung auf dem NHC-Liganden Elektronendichte vom Metall auf den NHC-Liganden verschoben wird (siehe Abbildung 11). Er liegt bei 284 nm und besitzt eine Oszillatorstärke von 0,15044. Mit 59 % hat der HOMO-1 > LUMO+1 Übergang den größten Anteil an der Anregung.

Die zweite Bande mit einer relativen Intensität von 98 % wird maßgeblich durch einen starken Übergang definiert. Dieser Übergang entspricht einer Anregung bei 235 nm von S_0 nach S_{19} mit einer Oszillatorstärke von 0,38175 und kann als MLCT/LLCT-Zustand charakterisiert werden, bei dem Ladungsdichte sowohl vom NHC-Liganden, als auch vom Platin auf den Hilfsliganden übertragen werden (siehe Abbildung 11). Die Anregung von HOMO-8 nach LUMO hat mit 26 % den größten Anteil an der Anregung.

Der Vergleich mit dem Experiment zeigt, dass das experimentell beobachtete Absorptionsmaximum durch die berechnete Bande bei 235 nm bereits gut wiedergegeben werden kann. Jedoch entspricht diese Bande in den Berechnungen nicht dem experimentellen Absorptionsmaximum. Daher kann der Bereich von 250 nm bis 320 nm durch die Berechnung nur schlecht erklärt werden. Aus diesem Grund werden auch für Komplex **2** Rechnungen unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung (SOC) durchgeführt.

Diese zeigen ein Absorptionsmaximum bei 237 nm, welches damit leicht zu höheren Wellenlängen verschoben ist, jedoch dem Experiment sehr nah ist. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die zweite Bande durch die Aufspaltung der hellen Übergänge bei 284 nm, 294 nm und 324 nm eine deutlich geringere Intensität aufweist und zu kleineren Wellenlängen verschoben ist. Damit liegt das mit SOC berechnete Absorptionsspektrum hinsichtlich der Intensität deutlich näher am Experiment. Auch zu erkennen ist, dass das Absorptionsverhalten bei höhen Wellenlängen (325 nm bis 400 nm) deutlich besser beschrieben wird.

Da der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung mit der vierten Potenz der Anzahl der Teilchen ansteigt (Schweratomeffekt), ist der Einfluss bei Platinatomen als Zentrum eines Komplexes groß. Die Berechnungen an beiden Komplexen zeigen, dass die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung unerlässlich für eine zuverlässige Beschreibung des Absorptionsverhalten von Platinkomplexen ist.

4.3 Der erste angeregte Singulett-Zustand S_1

Für beide Komplexe kann eine Struktur minimaler Energie für den ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 gefunden werden.

Die Diederwinkel von 180 ° (Pt-C1-N2-C5) und 0 ° (O1-Pt-O2-C8) zeigen (siehe Tabelle 4), dass die Geometrie von **1** auch im angeregten Zustand S_1 weiterhin planar bleibt. Im Vergleich zum Grundzustand verkürzen sich die Platin-Kohlenstoffbindungen (Pt-C1, Pt-C2) leicht, während die Platin-Sauerstoffbindungen unverändert (Pt-O1) bleiben oder geringfügig länger (Pt-O2) werden. Der S_1-Zustand kann als ^{1}MLCT/LC (NHC)-Zustand charakterisiert werden mit einer lokalen Anregung auf dem NHC-Liganden (siehe Abbildung 12). Änderungen der Bindungslängen innerhalb der Liganden sind daher nur im NHC-Liganden zu beobachten (siehe Tabelle 4).

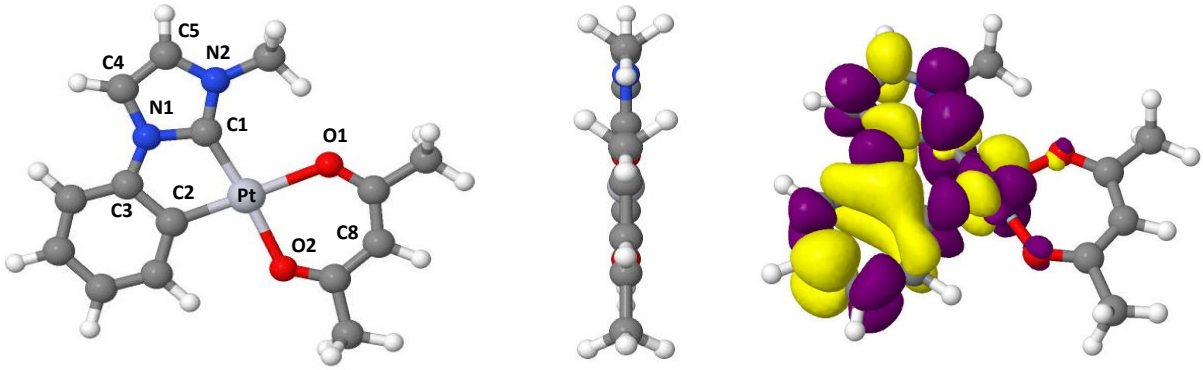


Abb. 12: Optimierte Geometrie des ersten angeregten Singulett-Zustandes S_1 von Pt(MPIM)(acac) (links: Frontalansicht; mittig: Seitenansicht), Differenzdichte S_1-S_0 (rechts).

Tabelle 4: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel im Pt(MPIM)(acac)-Molekül für den ersten angeregten Singulett-Zustand.

Bindung	**Bindungslänge [pm]**	
	S_0	**S_1**
Pt – C1	195	194
Pt – C2	199	194
Pt – O1	214	214
Pt – O2	209	211
N1 – C3	141	135
N1 – C4	137	139
N1 – C1	135	142
N2 – C1	135	138

Betrachtete Atome	**Winkel [°]**	
	S_0	**S_1**
C1 – Pt – C2	79,9	80,9
C1 – Pt – O2	99,3	98,1
C2 – Pt – O2	93,1	93,3
O1 – Pt – O2	87,8	87,7
Pt - C1 - N2 - C5	-180,0	-180,0
O1 - Pt - O2 - C8	0,0	0,0

Das Minimum des ersten angeregten Singulett-Zustandes liegt hinsichtlich der adiabatischen Energie 3,60 eV über dem elektronischen Grundzustand.

Infolge der Anregung von **2** in den ersten angeregten Singulett-Zustand ergeben sich dahingegen größere geometrische Veränderungen.

Hinsichtlich der Bindungslängen verhalten sich beide Komplexe ähnlich. Die Platin-Carben-Bindung (Pt-C1) wird leicht länger, während die Platin-Phenyl-Bindung (Pt-C2) deutlich kürzer wird. Eine Platin-Sauerstoff-Bindung (Pt-O1) bleibt identisch und die andere wird länger (Pt-O2).

Während sich die Winkel, die von den Liganden ausgehend vom Platin aus aufgespannt werden, kaum verändern, ist der Komplex nun nicht planar. Der acac-Ligand ragt mit 2,8 ° (O1-Pt-O2-C8) leicht aus der Ebene und der Fünfring des Imidazoliums ist mit -155,2 ° (Pt-C1-N2-C5) aus der Ebene getreten (siehe Abbildung 13).

Der S_1-Zustand weist hierbei ^{1}MLCT/LC (NHC)-Charakter auf. Neben der lokalen Anregung auf dem NHC-Liganden wird Ladungsdichte vom Platin auf den NHC-Liganden verschoben.

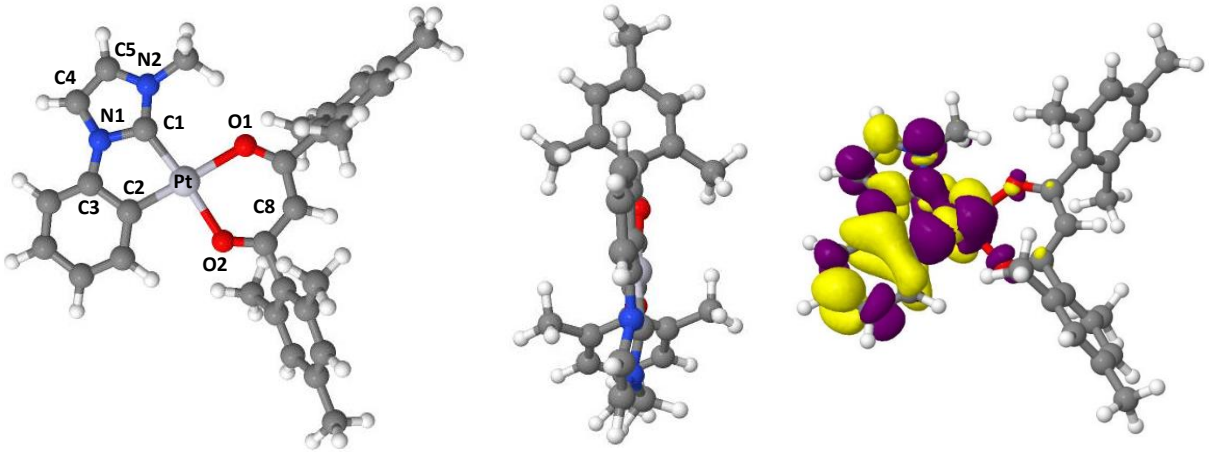


Abb. 13: Optimierte Geometrie des ersten angeregten Singulett-Zustandes S_1 von Pt(MPIM)(mes) (links: Frontalansicht; mittig: Seitenansicht), Differenzdichte S_1-S_0 (rechts).

Die Verschiebung der Elektronendichte auf dem NHC-Liganden sorgt zudem für eine größere Veränderung der Bindungslängen. Während die Bindungssituation auf dem acac-Liganden unverändert bleibt sind die geometrischen Veränderungen in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel im Pt(MPIM)(mes)-Molekül für den ersten angeregten Singulettzustand.

Bindung	**Bindungslänge [pm]**	
	S_0	**S_1**
Pt – C1	195	197
Pt – C2	199	194
Pt – O1	214	214
Pt – O2	209	215
N1 – C3	141	136
N1 – C4	137	139
N1 – C1	136	142
N2 – C1	135	138

Betrachtete Atome	**Winkel [°]**	
	S_0	**S_1**
C1 – Pt – C2	99,0	97,7
C1 – Pt – O1	80,0	81,3
C2 – Pt – O2	92,9	94,3
O2 – Pt – O1	88,1	87,2
Pt - C1 - N2 - C5	-179,9	-155,2
O1 - Pt - O2 - C8	0,0	2,8

Der energetische Abstand zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem ersten angeregten Singulett-Zustand ist mit einer adiabatischen Energie zum Grundzustand von 3,54 eV leicht geringer als beim Pt(MPIM)(acac)-Komplex.

4.4 Die niedrigsten angeregten Triplett-Zustände

Für jeden Komplex konnten drei verschiedene Minima auf der T_1-Potentialfläche gefunden werden. Daher ergeben sich für die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften jeweils drei wesentliche Strukturen. Im Folgenden sollen diese Strukturen hinsichtlich ihrer Geometrien, ihrer Charaktere und den relativen Energien zueinander dargestellt werden.

4.4.1 Pt(MPIM)(acac)

Ein Zustand auf der T_1-Potentialfläche ist hinsichtlich der Geometrie dem Grundzustand sehr ähnlich. Sowohl die Platin-Carben-Bindung (Pt-C1), als auch die Bindung zum Phenylring (Pt-C2) werden kürzer. Die Bindungen zum Hilfsliganden verändern sich dabei nicht (Pt-O1, Pt-O2). Genauso wie im elektronischen Grundzustand ist der Komplex vollkommen planar.

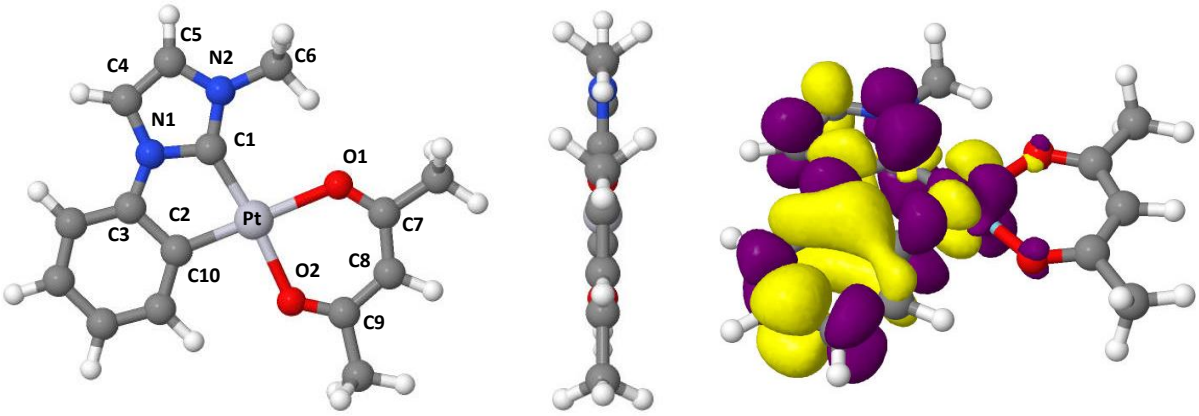


Abb. 14: Optimierte Geometrie eines planaren angeregten Triplett-Zustandes T_1 von Pt(MPIM)(acac) (links: Frontalansicht; mittig: Seitenansicht), Differenzdichte T_1-S_0 (rechts).

Dieser Zustand entspricht zu 83 % einer HOMO-LUMO-Anregung aus dem Grundzustand, wobei Elektronendichte vom Zentralatom Platin auf den NHC-Liganden verschoben wird und gleichzeitig eine lokale Anregung auf dem NHC-Liganden stattfindet (siehe Abbildung 14). Folglich kann dieser Zustand als ^{3}MLCT/LC (NHC)-Zustand charakterisiert werden. Aufgrund der lokalen Anregung auf dem NHC-Liganden ergeben sich dort ähnlich dem ersten angeregten Singulett-Zustand deutliche Änderungen der Bindungslängen (siehe Tabelle 6).

Mit einer adiabatischen Energie zum Grundzustand von 3,11 eV liegt der planare T_1-Zustand 0,49 eV unter dem ersten angeregten Singulett-Zustand (3,60 eV) und kommt damit als emissiver Zustand in Frage.

Anders als der elektronische Grundzustand und der erste T_1-Zustand ist eine andere Minimumstruktur nicht planar (siehe Abbildung 15) Mit einem Diederwinkel von 0,9 ° (C10-C2-Pt-O2) und 1,7 ° (N2-C1-Pt-O1) ist der Komplex hinsichtlich seiner Koordinationsebene planar, doch der Acetylacetonat-Hilfsligand ist mit einem Winkel von 21,2 ° abgeknickt und ragt aus der Ebene heraus. Dabei werden die Platin-Kohlenstoff-Bindungen (Pt-C1, Pt-C2) leicht länger, während die Platin-Sauerstoff-Bindungen sich verkürzen (Pt-O1, Pt-O2).

Da in Folge einer Anregung hauptsächlich eine lokale Anregung auf dem Acetylacetonat-Liganden mit geringem Ladungstransfer vom Platin auf den acac-Liganden stattfindet, kann dieser Zustand als ^{3}MLCT/LC (acac)-Zustand charakterisiert werden. Eine Betrachtung der Bindungslängen auf diesem Liganden zeigt deutliche Veränderungen (siehe Tabelle 6).

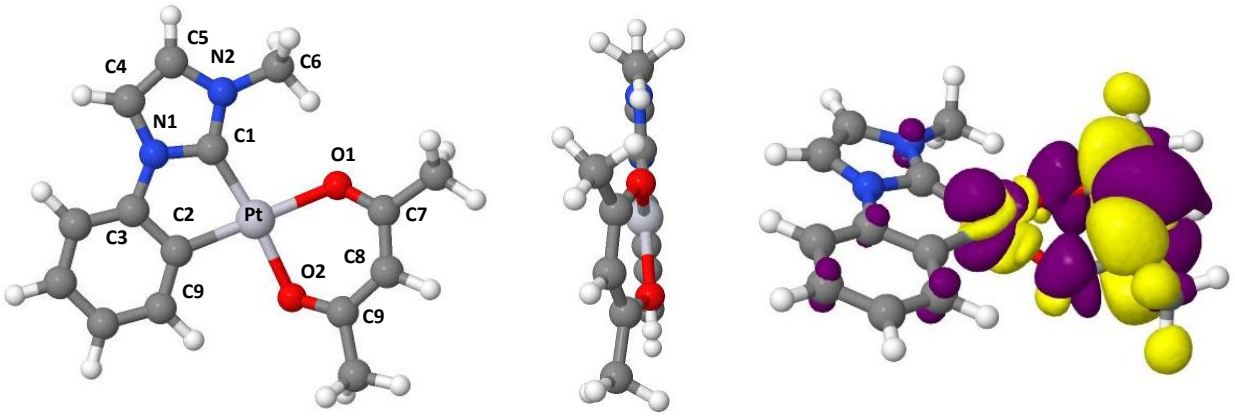


Abb. 15: Optimierte Geometrie eines abgeknickten angeregten Triplett-Zustandes T_1 von Pt(MPIM)(acac) (links: Frontalansicht; mittig: Seitenansicht), Differenzdichte S_0-T_1 (rechts).

Auch dieser Zustand liegt mit einer relativen Energie von 3,09 eV unter dem ersten angeregten Singulett-Zustand (3,60 eV).

Die dritte Struktur, die optimiert werden konnte, zeigt die größten Veränderungen in der Geometrie. Während der NHC-Ligand in der Ebene liegt, ist der Acetylacetonat-Hilfsligand nicht nur aus der Koordinationsebene herausgeknickt, sondern vollständig verdreht (siehe Abbildung 16). Das Grundgerüst des Komplexes nimmt eine oktaedrische Gestalt mit zwei freien Koordinationsstellen an.

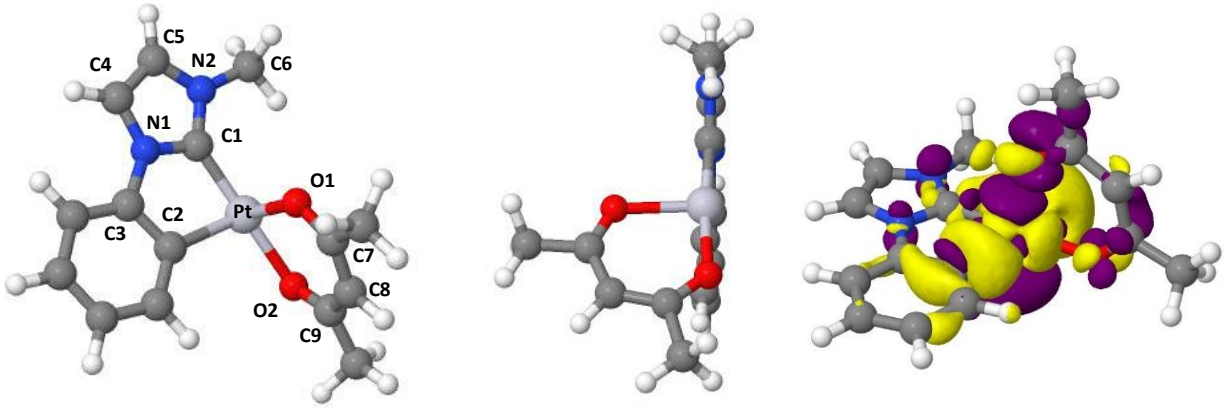


Abb. 16: Optimierte Geometrie eines verdrillten angeregten Triplett-Zustandes T_1 von Pt(MPIM)(acac) (links: Frontalansicht; mittig: Seitenansicht), Differenzdichte S_0-T_1 (rechts).

Abgesehen von der starken Änderung der Winkel verlängern sich auch alle Bindungen, die vom zentralen Platinatom ausgehen (Pt-C1, Pt-C2, Pt-O1, Pt-O2; siehe Tabelle 6). Das ist darauf zurückzuführen, dass der Zustand einer metallzentrierten Anregung entspricht (^{3}MC-Zustand), bei der die Elektronendichte auf dem Metallatom Platin zentriert bleibt. Die Bindungen innerhalb der Liganden ändern sich nur leicht.

Hinsichtlich der relativen Energie liegt der metallzentrierte Zustand mit 2,71 eV energetisch am niedrigsten. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass eine überwiegende Population des MC-Zustandes stattfinden würde, der letztendlich für die emissiven Eigenschaften von Komplex **1** verantwortlich ist, sofern die energetischen Barrieren zwischen den T_1-Minima hinreichend klein sind. Eine Zusammenfassung der berechneten Energie an den entsprechenden Geometrien und einer Visualisierung der relativen Energien zueinander ist im Kapitel 4.4.2 gegeben.

Die nachfolgende Tabelle zeigt eine Zusammenfassung der wichtigsten Geometrieparameter der einzelnen Triplett-Zustände und des elektronischen Grundzustandes. Alle Bindungslängen, die vom Grundzustand um mehr als 2 pm abweichen sind grau hinterlegt.

Tabelle 6: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel im Pt(MPIM)(acac)-Molekül für den planaren T_1-Zustand.

Bindung	**Bindungslänge [pm]**			
	S_0	**T_1 (planar)**	**T_1 (abgeknickt)**	**T_1 (verdrillt)**
Pt – C1	195	194	196	200
Pt – C2	199	195	200	216
Pt – O1	214	214	212	223
Pt – O2	209	210	207	211
O1 – C7	127	127	130	126
O2 – C8	127	126	130	127
N1 – C3	141	135	142	143
N1 – C4	137	139	137	138
N1 – C1	135	141	136	136
N2 – C5	138	137	138	138
N2 – C1	135	137	135	135
N2 – C6	145	144	145	144

Bindung	**Bindungswinkel [°]**			
	S_0	**T_1 (planar)**	**T_1 (abgeknickt)**	**T_1 (verdrillt)**
C1 – Pt – C2	79,9	80,8	79,8	79,0
C1 – Pt – O1	99,3	98,5	99,2	98,2
C2 – Pt – O2	93,1	93,0	93,9	104,4
O1 – Pt – O2	87,8	87,6	87,1	87,2
N2 – C1 – Pt – O1	0,0	0,0	1,7	82,7
O1 – Pt – O2 – C8	0,0	0,0	21,2	5,9

4.4.2 Pt(MPIM)(acac) DFT/MRCI-Rechnungen

Ausgehend vom elektronischen Grundzustand, sowie den ersten angeregten Singulett-Zuständen und niedrigsten angeregten Triplett-Zuständen aus wurden DFT/MRCI-Rechnungen durchgeführt.

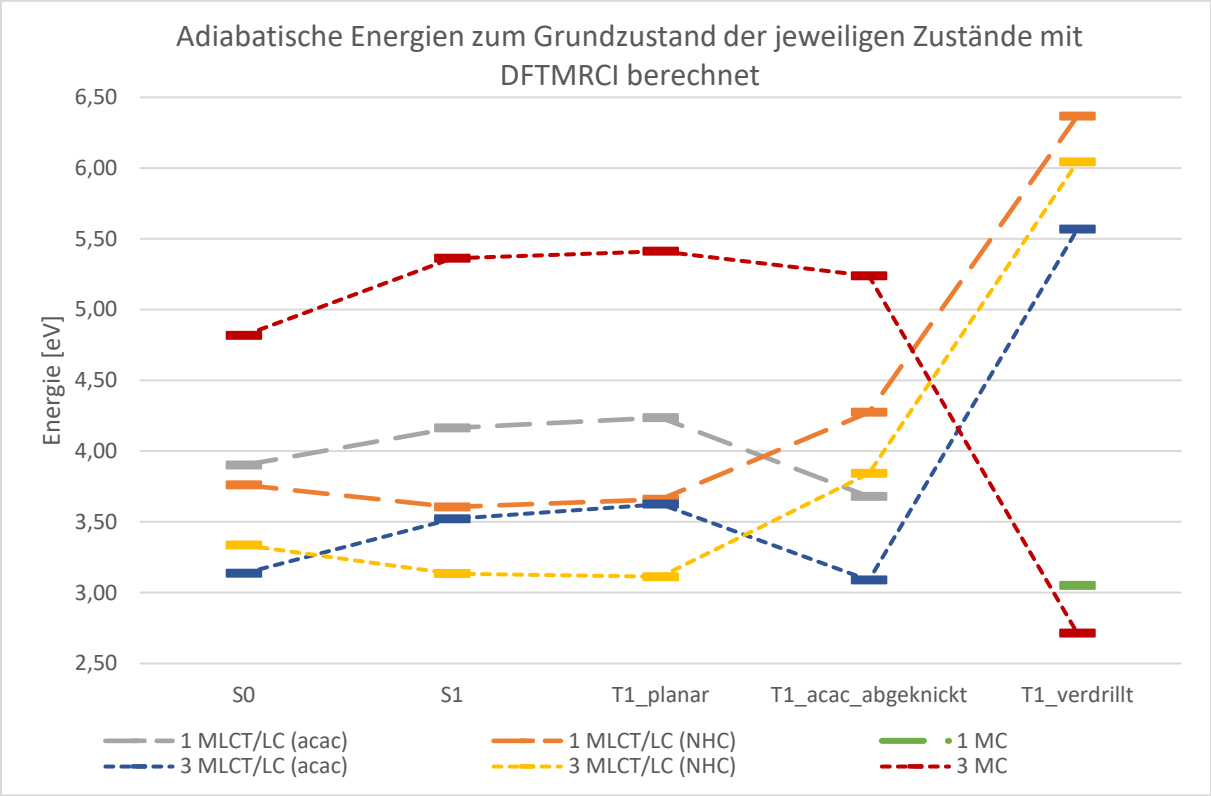


Abb. 17: Zusammenfassung der Ergebnisse der DFTMRCI-Rechnungen. Relative Energien zum Grundzustandsminimum der einzelnen Zustände an der jeweiligen Geometrie.

Zu erkennen ist, dass es verschiedene angeregte Singulett-Zustände gibt, die als S_1-Zustand konkurrieren. Mit zunehmender Verzerrung wechselt der Charakter des S_1-Zustandes von ^{1}MLCT/LC (NHC) zu ^{1}MLCT/LC (acac).

Darüber hinaus ist deutlich zu sehen, dass verschiedene angeregte Triplett-Zustände den niedrigsten T_1-Zustand darstellen können. Auch hier kann ein Wechsel von ^{3}MLCT/LC (NHC)- zu ^{3}MLCT/LC (acac)-Charakter mit zunehmender Verzerrung beobachtet werden. Bei einer großen Verzerrung liegt der metallzentrierte Zustand energetisch am niedrigsten. Dieser Zustand stellt gleichzeitig den energetisch niedrigsten Triplett-Zustand überhaupt dar, der gefunden wurde.

4.4.3 Pt(MPIM)(mes)

Ähnlich wie beim Komplex **1**, ist auch auf der T_1-Potentialfläche des Pt(MPIM)(mes)-Komplexes ein Minimum zu finden, das eine planare Struktur beschreibt. Beide Strukturen sind vergleichbar, denn auch hier ergeben sich aufgrund einer lokalen Anregung auf dem NHC-Liganden (siehe Abbildung 18) deutliche Änderungen hinsichtlich der Bindungslängen auf dem NHC-Liganden (siehe Tabelle 7).

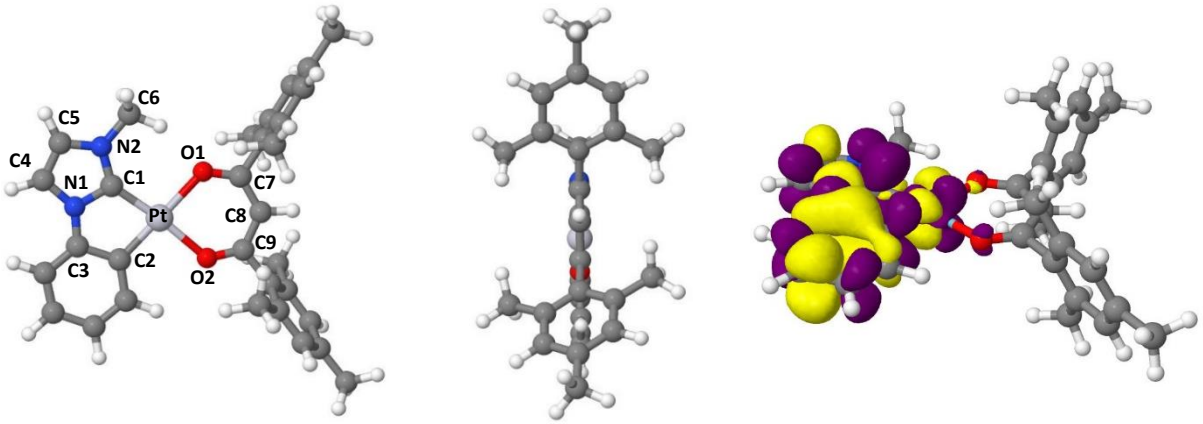


Abb. 18: Optimierte Geometrie eines planaren angeregten Triplett-Zustandes T_1 von Pt(MPIM)(mes) (links: Frontalansicht; mittig: Seitenansicht), Differenzdichte S_0-T_1 (rechts).

Auch ein Minimum mit abgeknicktem Hilfsligand ist auffindbar (siehe Abbildung 19). Hier wird die Platin-Carben-Bindung (Pt-C1) leicht länger, wobei sich die Bindungslänge zwischen Platin und Sauerstoff (Pt-O1, Pt-O2) leicht um jeweils einen Picometer verringern. Im Vergleich zu **1** ist der Acetylacetonat-Ligand mit 13,7 ° schwächer aus der Ebene gedreht. Im Gegensatz zum planaren T_1-Zustand ergeben sich aufgrund des ^{3}MLCT/LC (acac)-Charakters mit lokaler Anregung auf dem acac-Liganden deutliche Änderungen der Bindungslängen auf dem acac-Liganden (siehe Tabelle 7).

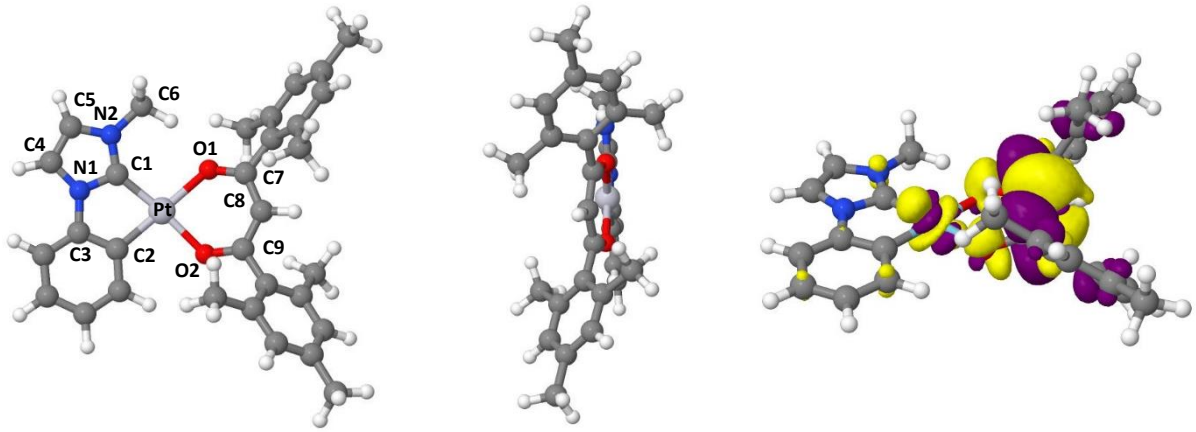


Abb. 19: Optimierte Geometrie eines abgeknickten angeregten Triplett-Zustandes T_1 von Pt(MPIM)(mes) (links: Frontalansicht; mittig: Seitenansicht), Differenzdichte S_0-T_1 (rechts).

Der dritte Zustand, der gefunden werden kann, kann als ^{3}MC-Zustand charakterisiert werden und zeichnet sich durch einen stark verdrillten Hilfsliganden aus (siehe Abbildung 20). Durch die lokale Anregung auf dem zentralen Platinatom ergeben sich große Bindungsänderungen zwischen Platin und den Liganden (siehe Tabelle 7).

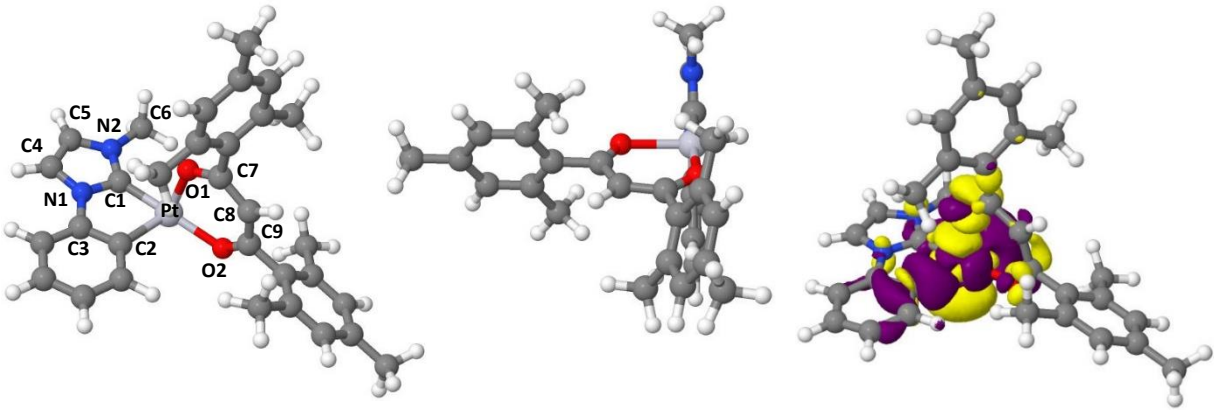


Abb. 20: Optimierte Geometrie eines verdrillten angeregten Triplett-Zustandes T_1 von Pt(MPIM)(mes) (links: Frontalansicht; mittig: Seitenansicht), Differenzdichte S_0-T_1 (rechts).

Im Folgenden ist eine Übersicht der wichtigsten Bindungslängen der einzelnen Triplett-Zustände und der Vergleich zum elektronischen Grundzustand gegeben. Grau hinterlegt sind alle Bindungen, die im Vergleich zum Grundzustand um mindestens 2 pm abweichen. Dadurch ist besonders gut zu erkennen, dass abhängig vom Ort der Anregung die Bindungslängen stark variieren. Eine vollständige Übersicht ist im Anhang zu finden.

Tabelle 7: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel im Pt(MPIM)(acac)-Molekül für den planaren T_1-Zustand.

Bindung	**Bindungslänge [pm]**			
	S_0	**T_1 (planar)**	**T_1 (abgeknickt)**	**T_1 (verdrillt)**
Pt – C1	195	194	196	200
Pt – C2	199	195	199	215
Pt – O1	214	214	213	211
Pt – O2	209	211	208	224
O1 – C7	127	127	130	127
O2 – C9	127	126	130	126
N1 – C3	141	135	142	143
N1 – C4	137	139	137	138
N1 – C1	136	141	136	136
N2 – C1	135	137	135	135
N2 – C5	138	137	138	138
N3 – C6	145	144	145	144

Bindung	Bindungswinkel [°]			
	S_0	T_1 (planar)	T_1 (abgeknickt)	T_1 (verdrillt)
C1 – Pt – O1	99,0	98,3	99,2	173,7
C1 – Pt – C2	80,0	116,0	79,9	79,1
C2 – Pt – O2	92,9	92,8	93,5	94,6
O2 – Pt – O1	88,1	87,9	87,5	87,7
O1 – Pt – O2 – C8	0,0	0,0	13,7	4,6

4.4.4 Pt(MPIM)(mes) DFT/MRCI-Rechnungen

Die Auswertung der DFT/MRCI-Rechnungen ergibt ein zum Komplex **1** vergleichbares Bild (siehe Abbildung 21). Allgemein ist zu erkennen, dass der ^{3}MC-Zustand in allen Geometrien außer der stark verdrillten Struktur energetisch deutlich niedriger liegt. An der Grundzustandsgeometrie vertauschen die niedrig liegenden Singulett-Zustände im Vergleich zu Komplex **1**. So besitzt der S_1 an dieser Geometrie einen ^{1}MLCT/LC (acac)-Charakter mit lokaler Anregung auf dem acac-Liganden statt auf dem NHC-Liganden.

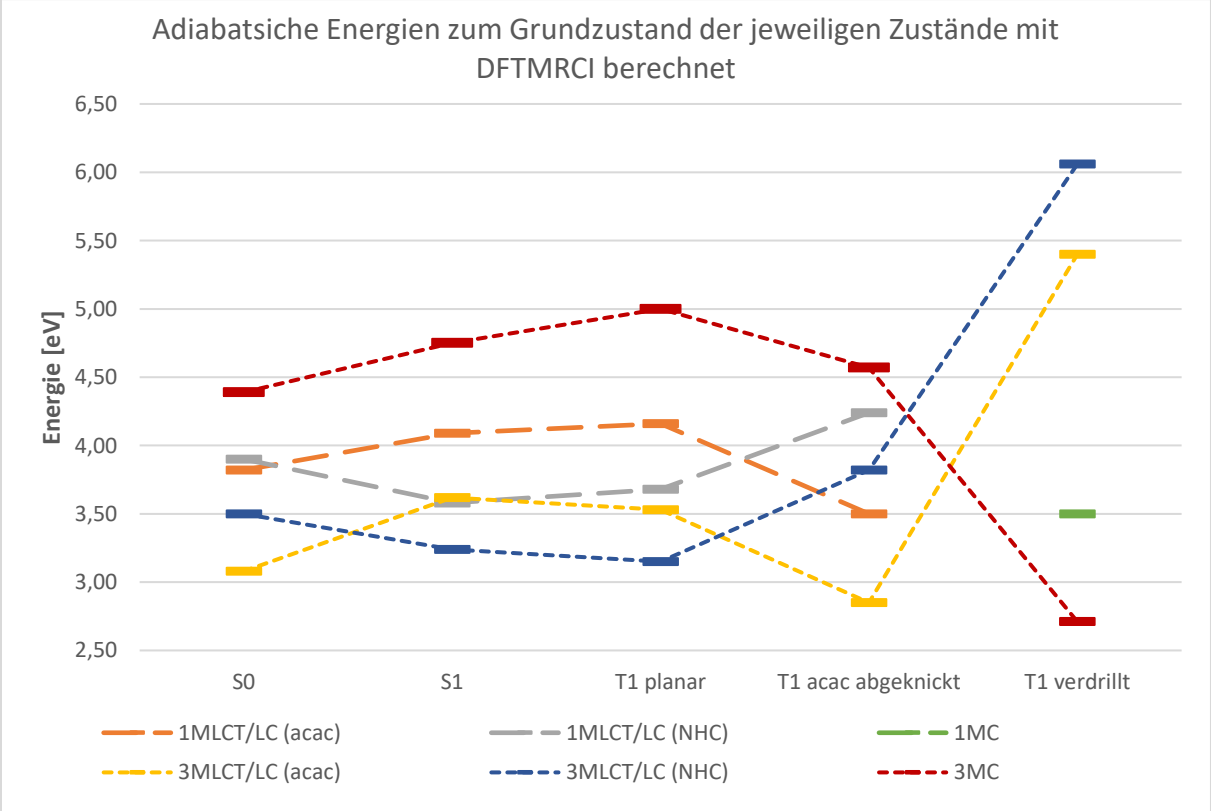


Abb. 21: Pt(MPIM)(mes). Zusammenfassung der Ergebnisse der DFTMRCI-Rechnungen. Relative Energien zum Grundzustandsminimum der einzelnen Zustände an der jeweiligen Geometrie.

Die Minima auf der Triplett-Potentialfläche sind deutlich zu erkennen. Mit steigender Verzerrung der Geometrie wechselt der Zustand von ^{3}MLCT/LC (NHC) über ^{3}MLCT/LC (acac) zu ^{3}MC.

Während die Triplett-Minima an der planaren, sowie der verdrillten Struktur mit einer Abweichung der Energie im Vergleich zu Komplex **1** von maximal 0,02 eV nahezu identisch sind, ist ein deutlicher Unterschied hinsichtlich der relativen Energie im Vergleich zu Komplex **1** beim ^{3}MLCT/LC (acac)-Zustand zu erkennen. Bei Komplex **2** liegt dieser mit 2,85 eV im Vergleich zum selben Zustand bei Komplex **2** (3,09 eV) um 0,24 eV tiefer.

Doch sowohl bei Komplex **1**, als auch bei Komplex **2** liegt der metallzentrierte Triplett-Zustand energetisch am niedrigsten. Seine energetische Lage kann daher nicht als Erklärung für die unterschiedlichen Emissionseigenschaften der beiden Komplexe herbeigezogen werden.

4.5 Untersuchung der energetischen Barriere

Um der zentralen Frage nach dem Grund für die unterschiedlichen Quantenausbeuten weiter nachgehen zu können, wird als nächstes die energetische Barriere zwischen dem planaren ^{3}MLCT/LC (NHC)- und dem verdrillten ^{3}MC-Zustand untersucht. Der Hilfsligand wird schrittweise verdreht. Dafür wird jeweils der Winkel C2-Pt-O2-C9 von 170 ° bis 290 ° in 10 °-Schritten variiert und die Geometrie mit fixiertem Winkel optimiert. Die berechneten TDDFT- und DFT/MRCI-Energien ergeben in Abhängigkeit zum Winkel folgendes Energieprofil (siehe Abbildung 22).

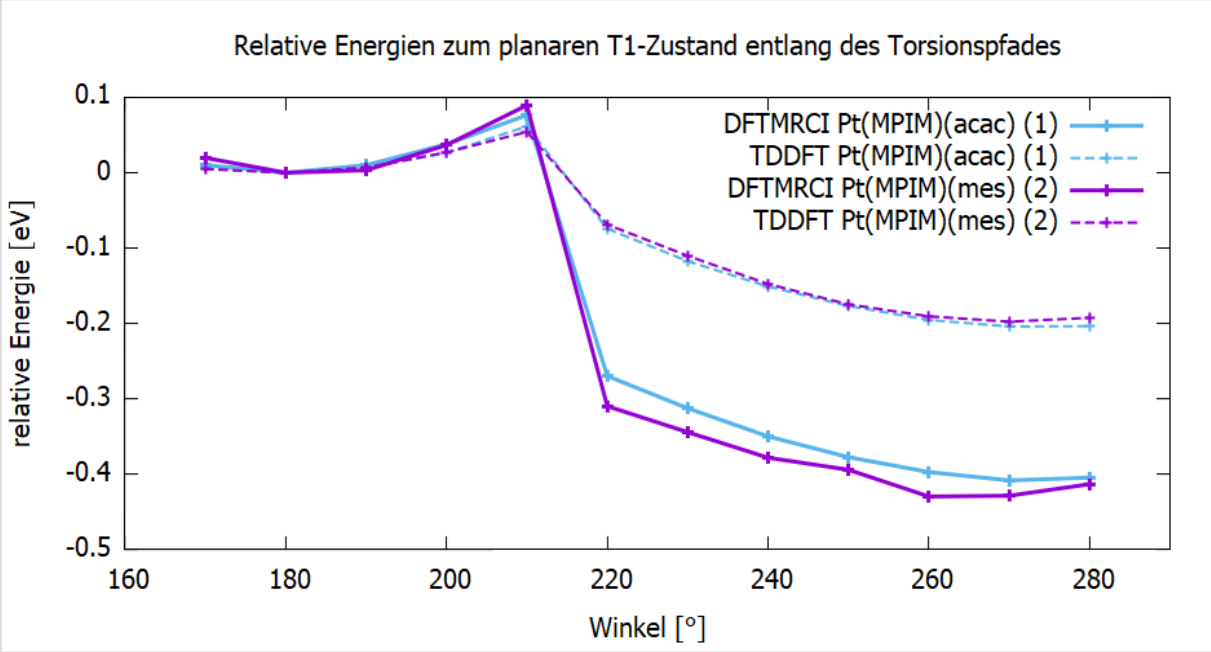


Abb. 22: Zusammenfassung der TDDFT- und DFT/MRCI-Energien relativ zum planaren ^{3}MLCT/LC (NHC)-Zustand und entlang des Rotationspfades zum ^{3}MC-Zustand für **1** und **2**.

Alle Energien sind relativ zur Energie des planaren T_1-Minimums um die Höhe der Barriere zwischen den beiden Zuständen direkt ablesen zu können. Zu erkennen ist, dass das Minimum des MC-Zustandes in Übereinstimmung mit den vorangestellten DFT/MRCI-Rechnungen deutlich niedriger liegt als der planare Triplett-Zustand. Dabei ist die energetische Barriere zwischen den beiden Zuständen unabhängig von den Liganden mit 0,08 – 0,09 eV nahezu gleich groß.

Auffällig ist, dass die TDDFT- und DFT/MRCI-Energien bei großen Verdrillungen, also in der Nähe des ^{3}MC-Zustandes mit ungefähr 0,2 eV stark voneinander abweichen.

Auch eine Untersuchung der energetischen Barriere zwischen dem planaren und dem verdrillten T_1-Zustand führt im Rahmen dieser Durchführung zu keinem erkennbaren Grund derart verschiedener Quantenausbeuten. Allerdings ist zu beachten, dass in diesen Rechnungen weder der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung, noch die sterischen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel berücksichtigt wurden. Vorstellbar ist, dass die Rotation des Hilfsliganden im Vakuum bei beiden Komplexen **1** und **2** günstig ist, jedoch durch den Einfluss eines Lösemittels oder durch die Einbringung in eine starre Matrix verhindert wird.

Diese Hypothese wurde von der Arbeitsgruppe Straßner bereits experimentell überprüft. Nach Straßner sind sowohl der planare, als auch der verdrillte Triplett-Zustand verantwortlich für die Emissionseigenschaften. Dabei limitiert die starke Verzerrung der Geometrie die Quantenausbeute von Komplex **1**. Eine Untersuchung der Emission in einer rigiden Matrix (MeTHF bei 77K) ergab eine Quantenausbeute von 100 %. [47]

5 Zusammenfassung

Mithilfe der Untersuchung mit quantenchemischen Rechnungen können für die beiden verschiedenen Komplexe, Pt(MPIM)(acac) und Pt(MPIM)(mes), Grundzustandsgeometrien optimiert werden. Unabhängig von den Liganden sind die Platin-Komplexe hinsichtlich ihrer Koordinationsebene planar. Infolge der Berechnung des niedrigsten angeregten Singulett-Zustandes und der Berechnung von Absorptionsspektren können zum einen die experimentellen Spektren sehr gut nachgebildet werden und zum anderen nachgewiesen werden, dass die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung unerlässlich für die korrekte Beschreibung von Platinkomplexen ist.

Darüber hinaus konnten für beide Komplexe ein planarer, ein abgeknickter und ein verdrillter T_1-Zustand ermittelt werden. Unabhängig vom Substituenten am Hilfsliganden bildet der verdrillte Triplett-Zustand mit einem ^{3}MC-Charakter den niedrigsten Triplett-Zustand überhaupt und hat somit einen starken Einfluss auf die Emissionseigenschaften der Komplexe.

Da durch diese Ergebnisse der enorme Unterschied hinsichtlich der Quantenausbeuten beider Komplexe nicht erklärt werden kann, wird vermutet, dass der Unterschied zwischen den Komplexen in der energetischen Barriere zwischen dem planaren und dem verdrillten Zustand liegt.

Eine Untersuchung der energetischen Barriere zwischen diesen beiden Zuständen durch die schrittweise Verdrehung des Hilfsliganden zeigt jedoch, dass die Betrachtung der Barriere im Vakuum auch keine Erklärung für die unterschiedlichen Quantenausbeuten liefert. Daher wird vermutet, dass eine Berechnung des Torsionspfades in einem expliziten Lösemittelmodell Aufschluss über die sterischen Effekte der Ligandensubstitution auf die energetische Barriere zwischen ^{3}MLCT/LC (NHC)- und ^{3}MC-Zustand geben könnte und die experimentellen Ergebnisse der Arbeitsgruppe Straßner rechnerisch bestätigen würde.

6 Literaturverzeichnis

[1] https://trends-in-der-it.de/?Interviews/OLED_%E2%80%93_Stand_der_Forschung_und_Zukunft; Zugriff: 29.10.2018

[2] H. Chen, J. Lee, B. Lin, S. Chen, S. Wu, *Light: Science & Applications*, **7** (2018) 17168

[3] A. Tronnier, A. Poethig, E. Herdtweck, T. Strassner, *Organometallics*, **33** (2014) 898-908

[4] R. Pittkowski, T. Strassner, *Beilstein Journal of Organic Chememistry*, **14** (2018) 664-671

[5] T. Jüstel, S. Schwung, *Leuchtstoffe, Lichtquellen, Laser, Lumineszenz*, Springer Verlag (2016) 114

[6] J. Eichmeier, *Moderne Vakuumelektronik*, Springer Verlag (1981)

[7] H. Yersin, *Topics in Current Chemistry*, **241** (2004) 1-26

[8] D. Hu, Y. Liang, Y. Bing, M. Yuguang, *Royal Society*, **374** (2015) 1-16

[9] https://core.ac.uk/download/pdf/11552188.pdf, Zugriff: 26.10.2018

[10] D. Escuerdo, D. Jaquemin, *Dalton Transactions*, **18** (2015) 8346-8355

[11] B. Powell, *Coordination Chemistry Reviews*, **295** (2015) 46-79

[13] https://epub.uni-regensburg.de/19594/1/Dissertation_Andreas_Rausch.pdf, Zugriff: 29. Oktober 2018

[14] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall (2000) 5. Auflage 573-592

[15] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Wiley-Verlag (2004) 2. Auflage

[16] J. A. Pople, B. G. Johnson, *Chemical Physical Letters*, **199** 6 (1992) 557-560

[17] S. Grimme, M. Waletzke, *The Journal of Chemical Physics*, **111** 13 (1999) 5645-5655

[18] D. Escuerdo, W. Thiel, *The Journal of Chemical Physics*, **140** (2014) 194105

[19] A. Heil, M. Kleinschmidt, C. M. Marian, *The Journal of Chemical Physics*, **149** (2018) 164106

[20] E. K. U. Gross, W. Kohn, *Physical Review Letters*, **55** (1985) 2850

[21] E. Runge, E. K. U. Gross, *Physical Review Letters*, **52** (1884) 997

[22] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *The Journal of Chemical Physics*, **108** (1998) 4439

[23] D. J. Tozer, N. C. Handy, *The Journal of Chemical Physics*, **109** (1998) 10180

[24] S. Hirata, M. Head-Gordon, *Chemical Physics Letters*, **314** (1999) 291

[25] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics*, **97** (1992) 2571-2577

[26] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutel, R. Ahlrichs, *Theoretical Chemistry Accounts*, **97** (1997) 119-124

[27] TURBOMOLE 7.0. A development of University of karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH since 2017; available from http://www.turbomole.com

[28] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theoretical Chemistry Accounts*, **70** (1990) 123-141

[29] http://www.cup.uni-muenchen.de/oc/zipse/teaching/computational-chemistry-2/topics/effective-core-potentials-ecp/, Zugriff: 29.10.2018

[30] J. Perdew, M. Ernzernhof, *The Journal of Chemical Physics*, **105** (1996) 9982-9985

[31] L. Gong, J. Xiong, X. Wu, C. Qi, W. Li, W. Guo, *International Journal of Molecular Sciences*, **10** 7 (2009) 3128-3148

[32] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, *Journal of Cheminformatics*, **4** (2012) 1-17

[33] O. Treutler, R. Ahlrichs, *Journal of Chemical Physics*, **102** (1995) 346

[34] P. A. M. Dirac, *Proceedings of the Royal Society*, **123** (1929) 714-733

[35] J. C. Slater, *Physical Review*, **81** (1951) 385-390

[36] Y. Wang, J. Perdew, *Physical Review*, **45** (1992) 13244-13249

[37] S. Grimme, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chemical Physical Letters*, **361** (2002) 321

[38] F. Furche, D. Rappoport, *Computational Photochemistry*, Elsevier Verlag (2005) 16. Auflage

[39] R. Bauernschmidt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Physical Review Letters*, **264** (1996) 573

[40] R. Ahlrichs, R. Bauernschmidt, *Physical Review Letters*, **256** (1996) 454

[41] M. Reiher, J. Neugebauer, C. Kind, B. A. Hess, *Journal of Computational Chemistry*, 23 (2002) 895-910

[42] M. Kleinschmidt, C. M. Marian, S. Grimme, M. Waletzke, *Journal of Chemical Physics*, **130** (2009) 044708

[43] A. D. Becke, *Physical Review*, **38** (1988) 3098-3100

[44] R. G. Parr, W. Yang, C. Lee, *Physical Review*, **37** (1988) 785-789

[45] Jmol Version 14.4.4_2016.04.14, Available from https://sourceforge.net/projects/jmol/files/Jmol/Version%2014.4/Version%2014.4.4/

[46] Y. Unger, D. Meyer, O. Molt, C. Schildknecht, I. Münster, G. Wagenblast, T. Strassner, *Angewandte Chemie Inetrnational Edition*, **49** (2010) 10214-10216

[47] P. Pinter, T. Strassner, *Communication*, WILEY-VCH accepted

7 Anhang

Im Folgenden sind sämtliche Ergebnisse aus den quantenchemischen Rechnungen zusammengefasst worden. In Tabellarischer Form sind nachfolgend die Koordinaten (siehe 7.1 Koordinaten), die Bindungslängen und -winkel in allen berechneten Zuständen (siehe 7.2 Bindungslängen und -winkel) und die Auswertungen der DFT/MRCI-Rechnungen mit den entsprechenden Orbitalen (siehe 7.3 DFT/MRCI) dargestellt und das originale experimentelle Spektrum (siehe 7.4 Experimentelles Spektrum) sowie eine Auswertung ders Torsionspfades (siehe 7.5 Torsionspfad) angehangen.

7.1 Koordinaten

Tabelle 8: Zusammenfassung der Koordinaten für den Grundzustand und den ersten angeregten Singulett-Zustand des Pt(MPIM)(acac)-Komplexes.

Atom	S_0-Zustand			S_1-Zustand		
	x-Koord.	y-Koord.	z-Koord.	x-Koord.	y-Koord.	z-Koord.
C	-4,1241477	-0,2239946	0,0000000	-4,1385192	-0,2240804	0,0000000
C	-4,4718777	-1,5770415	0,0000000	-4,4326494	-1,5792619	0,0000000
C	-2,7750835	0,1072863	0,0000000	-2,7901606	0,1664391	0,0000000
C	-1,7402659	-0,8483190	0,0000000	-1,7139009	-0,8280067	0,0000000
C	-2,1213919	-2,1918904	0,0000000	-2,0790513	-2,1920559	0,0000000
C	-3,4739121	-2,5515725	0,0000000	-3,4122997	-2,5678556	0,0000000
N	-2,2735474	1,4290600	0,0000000	-2,3128891	1,4281600	0,0000000
C	-2,8751138	2,6644105	0,0000000	-2,8923369	2,6915581	0,0000000
C	-1,8663167	3,5775456	0,0000000	-1,8626645	3,5851286	0,0000000
C	-0,9172768	1,5465475	0,0000000	-0,8962202	1,5527708	0,0000000
N	-0,6738028	2,8750405	0,0000000	-0,6676290	2,9109509	0,0000000
C	0,6381086	3,4847351	0,0000000	0,6321061	3,5304784	0,0000000
Pt	0,1112576	-0,1138487	0,0000000	0,0891340	-0,1234455	0,0000000
C	3,1674864	0,0425049	0,0000000	3,1458124	0,0194646	0,0000000
C	3,2823704	-1,3579259	0,0000000	3,2637204	-1,3780050	0,0000000
C	2,2201754	-2,2803437	0,0000000	2,2047922	-2,3107962	0,0000000
O	2,0893393	0,7061367	0,0000000	2,0680172	0,6901925	0,0000000
O	0,9842131	-2,0074646	0,0000000	0,9707445	-2,0445305	0,0000000
C	4,4252098	0,8756356	0,0000000	4,4011829	0,8542085	0,0000000
C	2,5332830	-3,7547141	0,0000000	2,5309051	-3,7818375	0,0000000
H	-4,8998521	0,5479548	0,0000000	-4,9398861	0,5194436	0,0000000
H	-5,5271122	-1,8652738	0,0000000	-5,4805817	-1,8952111	0,0000000
H	-1,3450693	-2,9628452	0,0000000	-1,2815165	-2,9401784	0,0000000
H	-3,7517247	-3,6105758	0,0000000	-3,6886256	-3,6258339	0,0000000
H	-3,9538147	2,7998502	0,0000000	-3,9667159	2,8541139	0,0000000
H	-1,8938353	4,6650377	0,0000000	-1,8979978	4,6736909	0,0000000
H	0,7629119	4,1114508	0,8988322	0,7652646	4,1582959	0,8991592
H	0,7629119	4,1114508	-0,8988322	0,7652646	4,1582959	-0,8991592
H	1,3934618	2,6841920	0,0000000	1,3945212	2,7373640	0,0000000
H	4,2925503	-1,7711823	0,0000000	4,2757858	-1,7863592	0,0000000

Atom	S_0-Zustand			S_1-Zustand		
	x-Koord.	y-Koord.	z-Koord.	x-Koord.	y-Koord.	z-Koord.
H	4,4281344	1,5316262	0,8883272	4,4002146	1,5107345	0,8879192
H	4,4281344	1,5316262	-0,8883272	4,4002146	1,5107345	-0,8879192
H	5,3423372	0,2675965	0,0000000	5,3198859	0,2487416	0,0000000
H	3,6135417	-3,9633945	0,0000000	3,6128934	-3,9809125	0,0000000
H	2,0717628	-4,2226353	-0,8870636	2,0739965	-4,2541827	-0,8872992
H	2,0717628	-4,2226353	0,8870636	2,0739965	-4,2541827	0,8872992

Tabelle 9: Zusammenfassung der Koordinaten für den planaren T_1-Zustand und den T_1-Zustand mit abgeknicktem Acetylacetonat-Hilfsligand des Pt(MPIM)(acac)-Komplexes.

Atom	T_1-Zustand planar			T_1-Zustand acac abgeknickt		
	x-Koord.	y-Koord.	z-Koord.	x-Koord.	y-Koord.	z-Koord.
C	-4,1661654	-0,2109378	-0,0002467	-4,0701322	-0,2396509	0,1970321
C	-4,4714044	-1,5469807	0,0000216	-4,4223614	-1,5926036	0,1626805
C	-2,7957913	0,1608770	-0,0001076	-2,7315520	0,0931230	0,0427457
C	-1,7058254	-0,8525887	0,0002083	-1,7118457	-0,8607913	-0,1448880
C	-2,0943593	-2,1997088	0,0005077	-2,0971153	-2,2027821	-0,1789213
C	-3,4351183	-2,5592036	0,0004497	-3,4408765	-2,5645210	-0,0249427
N	-2,3101502	1,4168654	-0,0002121	-2,2285121	1,4174906	0,0523549
C	-2,8922903	2,6785699	-0,0004640	-2,8244256	2,6481230	0,1815353
C	-1,8608514	3,5716952	-0,0003547	-1,8226944	3,5659208	0,0938823
C	-0,9041870	1,5393690	0,0000212	-0,8844640	1,5431284	-0,1132421
N	-0,6718377	2,8888632	-0,0000671	-0,6408651	2,8694716	-0,0856253
C	0,6354140	3,5008681	0,0003533	0,6635254	3,4802351	-0,2329983
Pt	0,1001656	-0,1261650	0,0002184	0,1349198	-0,1230830	-0,3265791
C	3,1589784	0,0317671	-0,0000452	3,1515810	0,0798601	-0,0593264
C	3,2793425	-1,3672732	-0,0000979	3,2085613	-1,3364055	0,0819898
C	2,2212381	-2,2978094	0,0000513	2,1889534	-2,3056006	-0,1447556
O	2,0801878	0,6958146	0,0001180	2,0829378	0,6903655	-0,4901391
O	0,9861926	-2,0340955	0,0002691	1,0051218	-1,9839133	-0,5793347
C	4,4142104	0,8683592	-0,0001617	4,3471705	0,9387638	0,2169083
C	2,5476718	-3,7696960	-0,0001254	2,4532258	-3,7696853	0,0257169
H	-4,9545179	0,5470049	-0,0005509	-4,8362135	0,5282475	0,3417026
H	-5,5195173	-1,8611408	-0,0000929	-5,4706998	-1,8812915	0,2821081
H	-1,3131527	-2,9653689	0,0007973	-1,3315258	-2,9686087	-0,3354140
H	-3,7251388	-3,6132658	0,0007138	-3,7240154	-3,6215518	-0,0542260
H	-3,9670372	2,8371636	-0,0006969	-3,8943979	2,7786705	0,3232544
H	-1,8910926	4,6602758	-0,0004519	-1,8495941	4,6522394	0,1447757
H	0,7673302	4,1268898	0,8998086	0,9110277	4,0618784	0,6706086
H	0,7676666	4,1273948	-0,8986958	0,6682703	4,1498638	-1,1089729
H	1,3915536	2,7012692	0,0002680	1,4060823	2,6788559	-0,3734000
H	4,2916355	-1,7752325	-0,0003275	4,1852186	-1,7417822	0,3688489
H	4,4139849	1,5246206	0,8879892	4,1226234	1,6894971	1,0001934
H	4,4138567	1,5245634	-0,8883561	4,6456328	1,5052626	-0,6874922
H	5,3334092	0,2635001	-0,0002107	5,2157703	0,3484239	0,5519033
H	3,6296562	-3,9691547	-0,0003177	3,4835873	-3,9717117	0,3611978
H	2,0902385	-4,2414435	-0,8872770	2,2852735	-4,3122725	-0,9251509
H	2,0905125	-4,2416353	0,8870642	1,7566100	-4,2091661	0,7659700

Tabelle 10: Zusammenfassung der Koordinaten für den T_1-Zustand mit verdrilltem Acetylacetonat-Hilfsligand des Pt(MPIM)(acac)-Komplexes.

Atom	T_1-Zustand acac verdrillt		
	x-Koord.	y-Koord.	z-Koord.
C	-3,6294444	0,1231478	0,6514034
C	-3,8970108	-1,1737836	1,0950049
C	-2,3957480	0,3783975	0,0589635
C	-1,4182153	-0,6091031	-0,1176872
C	-1,7138160	-1,8943976	0,3264281
C	-2,9436658	-2,1781689	0,9342804
N	-2,0222768	1,6685855	-0,4197561
C	-2,6643846	2,8817526	-0,3359599
C	-1,8411445	3,7937674	-0,9201511
C	-0,8223026	1,7979645	-1,0432200
N	-0,7184422	3,1088185	-1,3465172
C	0,4154715	3,7078426	-2,0108707
Pt	0,3070020	0,1527115	-1,1618353
C	2,3068765	-0,4086982	1,1485215
C	2,7265716	-1,6012140	0,5210419
C	2,3328268	-2,0794870	-0,7407251
O	1,4879577	0,4413893	0,7105359
O	1,4922398	-1,5501755	-1,5249938
C	2,8891975	-0,0737497	2,5041651
C	2,9577863	-3,3498713	-1,2630610
H	-4,3825545	0,9082623	0,7716033
H	-4,8592279	-1,3957299	1,5660473
H	-0,9762792	-2,6961727	0,2048812
H	-3,1583813	-3,1926615	1,2864883
H	-3,6383559	3,0075216	0,1295537
H	-1,9608829	4,8653571	-1,0663683
H	0,9413291	4,3987888	-1,3311673
H	0,0870203	4,2542939	-2,9103825
H	1,0993389	2,8955435	-2,3005541
H	3,4580341	-2,2027444	1,0632816
H	3,6532395	-0,7941092	2,8340417
H	3,3285812	0,9378545	2,4702873
H	2,0720899	-0,0460206	3,2464064
H	3,6668985	-3,8031713	-0,5539263
H	3,4819089	-3,1307994	-2,2100218
H	2,1611705	-4,0763627	-1,4994466

Tabelle 11: Zusammenfassung der Koordinaten für den Grundzustand und den ersten angeregten Singulett-Zustand des Pt(MPIM)(mes)-Komplexes.

Atom	S_0-Zustand			S_1-Zustand		
	x-Koord.	y-Koord.	z-Koord.	x-Koord.	y-Koord.	z-Koord.
Pt	-1,3580346	-0,3291929	0,0261931	-1,3890477	-0,3213893	0,15086
C	-3,0872995	0,6596283	0,0496659	-3,0828436	0,6095284	-0,008537
C	-3,2738891	2,0433231	0,0654554	-3,2750081	2,0099687	-0,0471596
C	-4,2453863	-0,1418461	0,0524002	-4,2633397	-0,2413883	-0,0656303
C	-4,5625923	2,5889764	0,079885	-4,5434079	2,5449556	-0,2038905
H	-2,3972429	2,6980936	0,0696471	-2,3956642	2,6554798	0,0375192
C	-5,5342462	0,3756897	0,0668956	-5,5420231	0,3045186	-0,2092242
C	-5,6873708	1,7641823	0,0800847	-5,6665778	1,6885515	-0,2856331
H	-4,6890356	3,676412	0,0923692	-4,6852582	3,6276572	-0,2642088
H	-6,4105515	-0,2792841	0,0685168	-6,4279579	-0,334319	-0,2471088
H	-6,6914231	2,198377	0,0916894	-6,6640307	2,1253421	-0,3973458
C	-2,6092559	-1,8303876	0,0290085	-2,5929532	-1,8724436	0,2651364
C	-4,7048832	-2,659418	0,0403555	-4,6641028	-2,7249215	-0,2634763
C	-3,8353139	-3,7059498	0,0278008	-3,7574976	-3,7361067	-0,2581205
H	-5,7917194	-2,640897	0,0488809	-5,726767	-2,7329448	-0,4917085
O	0,4813063	-1,425908	0,0005787	0,4581849	-1,3924359	0,1368965
C	1,6407161	-0,9157985	-0,0165853	1,6215168	-0,8799467	0,0923099
O	-0,2303601	1,4271694	0,0213962	-0,2195126	1,4837463	0,2349052
C	1,0321585	1,5189745	0,0145706	1,0365384	1,5657854	0,1789426
N	-3,9348691	-1,5216821	0,0407141	-3,9557799	-1,563767	0,0173221
C	-1,343404	-3,9710525	0,0074376	-1,3484326	-4,0246838	0,3323729
C	1,9521774	0,4540669	-0,0066231	1,9451707	0,4824834	0,1133156
H	3,0120846	0,7181073	-0,0270789	3,0061595	0,7346092	0,0486074
C	1,5742268	2,9185242	0,0030123	1,5961886	2,9577708	0,1432749
C	2,1541838	3,4642372	1,161346	2,2636142	3,4887934	1,2608272
C	1,4628627	3,6826864	-1,173325	1,4084191	3,7344706	-1,0163871
C	2,6273762	4,7790866	1,1171129	2,7425495	4,8008059	1,1944571
C	1,9614201	4,9874698	-1,1741876	1,916575	5,0348635	-1,0412893
C	2,5492843	5,5557815	-0,040949	2,587922	5,5890662	0,0523141
C	3,1026854	6,9532721	-0,0753675	3,1479597	6,9828004	-0,0107037
C	2,7801798	-1,8950716	-0,0504138	2,7477922	-1,8688649	-0,0156367
C	3,2868391	-2,4101129	1,1547913	3,4639424	-2,250993	1,1314503
C	3,3026868	-2,3124593	-1,2866978	3,0438255	-2,434142	-1,2691341
C	4,3304228	-3,3383704	1,1008983	4,4860957	-3,1957868	0,9992979
C	4,3447974	-3,243464	-1,2933104	4,0780391	-3,3692181	-1,3549906
C	4,8768396	-3,7661576	-0,1115523	4,8145649	-3,7625612	-0,2341733
C	6,0231389	-4,7384179	-0,1445607	5,9442177	-4,7468769	-0,358297
H	4,7519244	-3,572711	-2,2560534	4,3131659	-3,8071815	-2,3316654
C	2,7465259	-1,7777063	-2,5787909	2,2618569	-2,0455154	-2,4943507
H	1,6669013	-1,9910082	-2,668907	1,2041081	-2,3486051	-2,4064333
H	2,8592719	-0,6808308	-2,6431348	2,2646994	-0,9511056	-2,6431657
H	3,2575577	-2,2252918	-3,4467272	2,6808823	-2,515581	-3,3988651
C	2,7128423	-1,9798827	2,4776607	3,1356251	-1,6718881	2,4812862
H	2,7749248	-0,8847281	2,6076246	3,3710693	-0,5936883	2,5287338
H	1,6442446	-2,2464561	2,5557867	2,0611201	-1,7731905	2,7130137
H	3,2469098	-2,4550652	3,3165495	3,7062363	-2,1778174	3,2771658

Atom	S_0-Zustand			S_1-Zustand		
	x-Koord.	y-Koord.	z-Koord.	x-Koord.	y-Koord.	z-Koord.
H	4,7268735	-3,7419084	2,0394668	5,0403004	-3,5014113	1,8937991
C	2,2521454	2,6723701	2,4384959	2,4520336	2,685885	2,5206228
H	1,2921996	2,1906054	2,6925749	1,5269812	2,1609913	2,8140216
H	3,0049051	1,8670772	2,3626957	3,2338271	1,9145359	2,3983262
H	2,540171	3,3223442	3,2809414	2,7545817	3,3367092	3,3574316
H	3,0667034	5,2114401	2,0231618	3,2490108	5,2212687	2,0705473
H	1,8816669	5,5814999	-2,0915295	1,7792504	5,6369916	-1,9465281
C	0,8147165	3,1159811	-2,4074429	0,6767431	3,1844339	-2,2109084
H	1,2222707	2,1206537	-2,6583743	1,0495091	2,1830487	-2,4891938
H	-0,2715598	2,9848595	-2,2621194	-0,4016723	3,0718007	-2,0042908
H	0,9689698	3,7785679	-3,2745321	0,7920487	3,8478241	-3,0834854
H	5,9781032	-5,3873159	-1,0355928	5,7518261	-5,4855042	-1,1546269
H	6,0323895	-5,3840525	0,7496587	6,1096069	-5,294481	0,5847868
H	6,9934947	-4,2081132	-0,1758604	6,8918113	-4,2345059	-0,6101592
H	3,0845036	7,4204934	0,9235806	3,2451726	7,4255784	0,9946505
H	2,5322956	7,5975655	-0,7655496	2,5110932	7,6480016	-0,6181882
H	4,1541772	6,955697	-0,4193118	4,1543384	6,9858272	-0,470023
N	-2,5553436	-3,179595	0,0207374	-2,5064127	-3,2270241	0,0176213
H	-4,016243	-4,7786502	0,0231294	-3,9123991	-4,8014398	-0,4250563
H	-1,3210375	-4,6105709	-0,8906015	-1,330643	-4,9177934	-0,3124689
H	-1,2984906	-4,6072598	0,9070701	-1,359101	-4,342338	1,3933628
H	-0,4791728	-3,289887	-0,0046917	-0,4423915	-3,4255236	0,1568557

Tabelle 12: Zusammenfassung der Koordinaten für den planaren T_1-Zustand und den T_1-Zustand mit abgeknicktem acac-Ligand des Pt(MPIM)(mes)-Komplexes.

Atom	T_1-Zustand planar			T_1-Zustand acac abgeknickt		
	x-Koord.	y-Koord.	z-Koord.	x-Koord.	y-Koord.	z-Koord.
Pt	-1,36927	-0,3222921	0,023448	-1,2258608	-0,2838764	0,1886889
C	-3,0560358	0,6500072	0,0475479	-2,9553484	0,7009327	0,0831444
C	-3,2526195	2,0377408	0,0765766	-3,1539953	2,0780723	0,1980445
C	-4,2760111	-0,2024576	0,038005	-4,1022343	-0,099018	-0,0886426
C	-4,5308527	2,5788873	0,0891835	-4,4419553	2,6225178	0,1226027
H	-2,3735029	2,6887763	0,0914062	-2,2886719	2,7276773	0,3597475
C	-5,5815243	0,3555788	0,0488701	-5,3884242	0,4159487	-0,1669708
C	-5,6977917	1,7206508	0,0734895	-5,5523094	1,800778	-0,063056
H	-4,6718621	3,6628039	0,1121763	-4,5779111	3,704937	0,2129918
H	-6,4669587	-0,28563	0,0388405	-6,2562914	-0,2362274	-0,3019071
H	-6,6918118	2,178078	0,0827761	-6,5556287	2,2325396	-0,1224484
C	-2,5948544	-1,8324908	0,0135644	-2,4651311	-1,7870501	-0,0334155
C	-4,7227458	-2,6816473	0,0063155	-4,5388076	-2,6094745	-0,3396328
C	-3,8263412	-3,7099781	-0,0095983	-3,6652845	-3,6538276	-0,3285062
H	-5,8089936	-2,688304	0,0081563	-5,6188187	-2,5905191	-0,4618211
O	0,474292	-1,4184366	-0,0004279	0,592499	-1,3683658	0,3877841
C	1,6333156	-0,9059916	-0,0094425	1,7845431	-0,9303783	0,1159788
O	-0,2287059	1,4471356	0,0300254	-0,0974385	1,4561875	0,334126
C	1,0315856	1,5330485	0,0250077	1,1717411	1,5827348	0,1095404
N	-3,9700178	-1,5140441	0,020421	-3,7835058	-1,4772323	-0,1588446

Atom	T_1-Zustand planar			T_1-Zustand acac abgeknickt		
	x-Koord.	y-Koord.	z-Koord.	x-Koord.	y-Koord.	z-Koord.
C	-1,3450643	-3,9923321	-0,0141381	-1,1825957	-3,9141889	-0,0877597
C	1,9481958	0,4620857	0,0054598	2,0598884	0,47121	0,0083775
H	3,0091365	0,721884	-0,012537	3,109769	0,7325817	-0,1401147
C	1,581377	2,9296281	0,0109025	1,6995291	2,950725	-0,1026532
C	2,1816586	3,4693694	1,1615111	2,7587671	3,4571263	0,685636
C	1,455983	3,6977272	-1,1619058	1,1279	3,7675176	-1,1108557
C	2,6599115	4,7825087	1,113642	3,227614	4,7521526	0,4466354
C	1,960477	4,9999983	-1,166772	1,6343236	5,0506203	-1,3117723
C	2,5678537	5,5627111	-0,0408031	2,6829474	5,5691277	-0,5444571
C	3,1264385	6,9579845	-0,0808098	3,1800933	6,9701272	-0,7641374
C	2,7720642	-1,8863496	-0,0416294	2,8953612	-1,9019547	0,0621572
C	3,2918741	-2,3849116	1,164966	3,0373225	-2,8701885	1,0918227
C	3,2786974	-2,3225353	-1,2777796	3,8182017	-1,9006468	-1,0137762
C	4,3333068	-3,3154796	1,112043	4,0872223	-3,784975	1,0261974
C	4,3200387	-3,2545867	-1,2832937	4,8511373	-2,8414504	-1,0313824
C	4,8652428	-3,7609778	-0,1005997	5,011904	-3,7927024	-0,0233889
C	6,0098533	-4,7353084	-0,1320378	6,1490368	-4,7747027	-0,046829
H	4,7153457	-3,5981852	-2,2459399	5,545066	-2,8417656	-1,8800361
C	2,7069072	-1,8058953	-2,5703359	3,6982362	-0,9474385	-2,1743466
H	1,6271681	-2,0240926	-2,6458358	2,6454447	-0,7288332	-2,4209044
H	2,8146745	-0,7094169	-2,648815	4,1933192	0,0227188	-1,9792197
H	3,2104286	-2,2620507	-3,4381965	4,1781544	-1,3705965	-3,0727571
C	2,7336967	-1,9349694	2,4880765	2,1155475	-2,9072741	2,280929
H	2,8294428	-0,841883	2,6157341	1,8987742	-1,8944122	2,660413
H	1,6577654	-2,1691384	2,5689401	1,1385825	-3,3563887	2,0340951
H	3,2552876	-2,4242009	3,3267603	2,5648281	-3,4958567	3,0981132
H	4,7391435	-3,7072502	2,0516127	4,1970105	-4,5152948	1,8365607
C	2,2976208	2,674164	2,4351355	3,3762738	2,6585483	1,803991
H	1,347806	2,1742027	2,6915042	2,6310814	2,0296003	2,3194287
H	3,0643696	1,882722	2,3531415	3,8325431	3,328538	2,5518487
H	2,5782463	3,3258147	3,2788517	4,1793909	1,9855224	1,4486655
H	3,114802	5,2104308	2,0140981	4,0395994	5,1411897	1,0717305
H	1,8703542	5,5966513	-2,0814851	1,2012958	5,6665732	-2,1083823
C	0,788621	3,1372317	-2,3886773	0,0219659	3,2657292	-1,997589
H	1,1839609	2,1383067	-2,6444164	0,2154234	2,2360922	-2,3452561
H	-0,2970703	3,0153307	-2,2316843	-0,9463029	3,2350693	-1,4708782
H	0,9393337	3,798782	-3,2572151	-0,0903788	3,9134414	-2,8826198
H	5,9728989	-5,3745255	-1,0303022	5,8362104	-5,7670717	0,321574
H	6,0082663	-5,3905158	0,7553562	6,9826342	-4,4376405	0,5982629
H	6,9816595	-4,2068912	-0,1468201	6,5537935	-4,9004422	-1,065077
H	3,1573042	7,4105231	0,9244692	2,5095229	7,7105786	-0,288594
H	2,5278277	7,6150144	-0,7342925	4,1862651	7,1153615	-0,3366235
H	4,1604501	6,9606289	-0,4740902	3,225832	7,2189278	-1,8385707
N	-2,5531842	-3,2008663	-0,0056892	-2,3988679	-3,1300765	-0,1419271
H	-4,0085337	-4,7835597	-0,023386	-3,8360094	-4,7226296	-0,4380723
H	-1,3107735	-4,6316015	-0,9130609	-0,3360692	-3,2292589	0,0752507
H	-1,2957556	-4,6298509	0,8855365	-1,2388673	-4,6396622	0,7407037
H	-0,4810525	-3,3110502	-0,0215637	-1,0416233	-4,4565352	-1,0372295

Tabelle 13: Zusammenfassung der Koordinaten für den T_1-Zustand mit verdrilltem Acetylacetonat-Hilfsligand des Pt(MPIM)(mes)-Komplexes.

Atom	T_1-Zustand verdrillt		
	x-Koord.	y-Koord.	z-Koord.
Pt	0,1372009	1,4398938	-0,5661317
C	-1,3933526	0,8704381	-1,9715816
C	-1,4855121	-0,2350984	-2,8118648
C	-2,3977645	1,8422777	-2,067529
C	-2,554789	-0,3699704	-3,7066302
H	-0,7129268	-1,012495	-2,7772707
C	-3,4667521	1,7386923	-2,9532884
C	-3,5410534	0,6127793	-3,7759075
H	-2,6170419	-1,249951	-4,3553643
H	-4,2359715	2,5145802	-3,0180689
H	-4,3744719	0,5102588	-4,4772869
C	-1,1130203	2,9932546	-0,4158044
C	-3,0442448	4,0294161	-0,9287377
C	-2,4181099	4,7622365	0,0314485
H	-3,9935024	4,1916784	-1,4324853
O	1,6181662	-0,0454993	-0,7823362
C	1,6751305	-1,1577119	-0,1793977
O	-0,702555	0,2285988	1,1142485
C	-0,2662919	-0,9140108	1,4178921
N	-2,2308601	2,9505327	-1,1861648
C	-0,2745387	4,5471998	1,3155433
C	0,816159	-1,6086191	0,838423
H	1,0274791	-2,5979442	1,2506486
C	-1,013328	-1,6062594	2,5264754
C	-0,4307293	-1,7490193	3,797413
C	-2,3166245	-2,0748604	2,2767386
C	-1,1678254	-2,3794525	4,8050824
C	-3,0087502	-2,710602	3,3097716
C	-2,453445	-2,8756346	4,5816754
C	-3,2103842	-3,5880679	5,6679197
C	2,811748	-2,0510425	-0,5850764
C	4,1318302	-1,6132434	-0,3509491
C	2,5719758	-3,2913176	-1,2018396
C	5,1907444	-2,4422661	-0,7214285
C	3,6676216	-4,0797293	-1,5732041
C	4,9826529	-3,679715	-1,338947
C	6,1467059	-4,5338062	-1,7578955
H	3,4814272	-5,040709	-2,0659775
C	1,1800179	-3,7934805	-1,4849589
H	0,5001005	-2,9816321	-1,7914808
H	1,1973835	-4,5495895	-2,2876188
H	0,7277703	-4,2664457	-0,5947836
C	4,4109783	-0,2820519	0,2922469
H	4,1816933	0,5465584	-0,3987553
H	3,7881062	-0,1260428	1,1904815
H	5,469614	-0,2046029	0,5898878

Atom	T_1-Zustand verdrillt		
	x-Koord.	y-Koord.	z-Koord.
H	6,2156734	-2,1081431	-0,5234403
C	0,9504064	-1,2274401	4,0951759
H	1,0877833	-0,1997728	3,7174631
H	1,732108	-1,8469973	3,6210321
H	1,139353	-1,2211835	5,1813304
H	-0,7200205	-2,4811348	5,8002238
H	-4,0200098	-3,0850608	3,1136136
C	-2,9614052	-1,894897	0,9297897
H	-3,8886993	-2,4857763	0,8535218
H	-3,2083576	-0,8353436	0,7457193
H	-2,2877247	-2,2020175	0,1110256
H	6,6548023	-4,1081247	-2,643082
H	5,8256876	-5,5555649	-2,0193833
H	6,9021635	-4,6087236	-0,9560237
H	-3,0777296	-4,6838376	5,592125
H	-4,2934426	-3,3866905	5,6057448
H	-2,8626708	-3,2847675	6,66966
N	-1,2368866	4,109696	0,331263
H	-2,7138299	5,6871521	0,5224095
H	0,0468277	5,580291	1,1033986
H	-0,707062	4,495509	2,3284799
H	0,5922816	3,8713236	1,2576257

8.2 Bindungslängen und -winkel

Im Rahmen der Arbeit wurde die Nummerierung der Atome in beiden Komplexen der Übersicht halber geändert. Nachfolgende Zusammenfassungen der Bindungslängen und Winkel beziehen sich auf die originale Nummerierung. Die folgenden Abbildungen zeigen die originale Nummerierung von Komplex **1** und **2**.

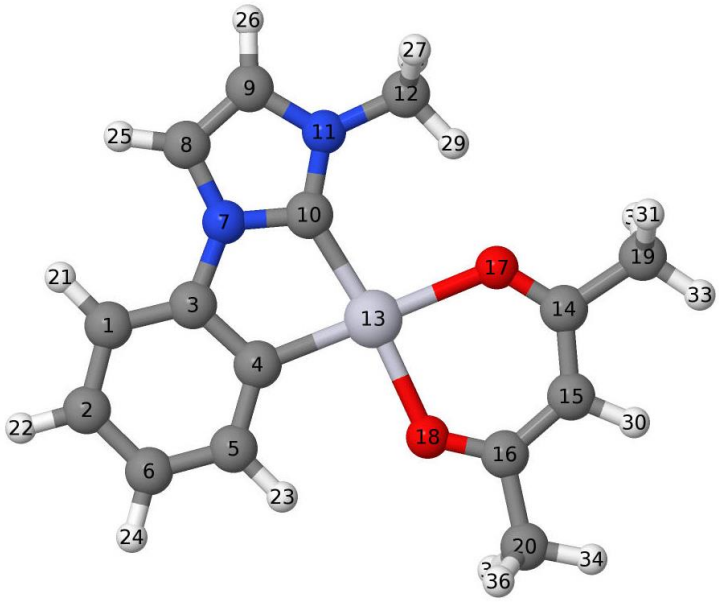


Abb. 23: Grundzustandsstruktur von Komplex **1** zur Visualisierung der originalen Benennung der Atome.

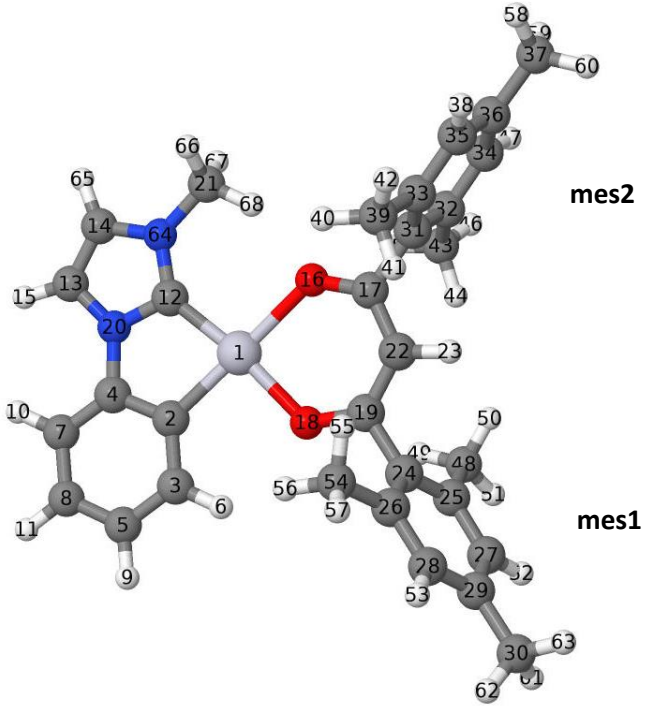


Abb. 24: Grundzustandsstruktur von Komplex **2** zur Visualisierung der originalen Benennung der Atome.

Tabelle 14: Zusammenfassung der Bindungslängen in Komplex **1** für alle berechneten Zustände. Alle Angaben in pm.

Bindung	S_0-Zustand	S_1-Zustand	T_1-Zustand planar	T_1-Zustand acac abgeknickt	T_1-Zustand verdrillt
Pt – C10	195	194	194	196	200
Pt – C4	199	194	195	200	216
Pt – O17	214	214	214	212	223
Pt – O18	209	211	210	207	211
O17 – C14	127	127	127	130	126
O18 – C16	127	126	126	130	127
N7 – C3	141	135	135	142	143
N7 – C8	137	139	139	137	138
N7 – C10	135	142	141	136	136
N11 – C9	138	137	137	138	138
N11 – C10	135	138	137	135	135
N11 – C12	145	144	144	145	144
C8 – C9	136	136	136	136	136
C1 – C2	140	139	137	140	140
C2 – C6	139	142	145	139	139
C6 – C5	140	139	139	140	140
C5 – C4	140	141	140	140	139
C3 – C4	141	147	149	141	140
C1 – C3	139	140	142	139	139
C19– C14	151	151	151	150	151
C14 – C15	141	140	140	142	141
C115– C16	141	141	141	142	141
C16 – C20	151	151	151	150	151
C1 – H21	109	109	109	109	109
C2 – H22	109	109	109	109	109
C6 – H23	109	109	109	109	110
C5 – H24	109	109	109	109	110
C8 – H25	109	109	109	109	109
C9 – H26	109	109	109	109	109
C12 – H27	110	110	110	110	110
C12 – H28	110	110	110	110	110
C12 – H29	110	110	110	110	110
C15 – H30	109	109	109	110	109
C19 – H31	110	110	110	110	110
C19 – H32	110	110	110	110	110
C19 – H33	110	110	110	110	110
C20 – H34	110	110	110	110	110
C20 – H35	110	110	110	110	110
C20 – H36	110	110	110	110	110

Tabelle 15: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungswinkel in Komplex 1 für alle berechneten Zustände. Alle Angaben in °.

Winkel	S_0-Zustand	S_1-Zustand	T_1-Zustand planar	T_1-Zustand acac abgeknickt	T_1-Zustand verdrillt
C10 – Pt – C4	79,9	80,9	80,8	79,8	79,0
C10 – Pt – O17	99,3	98,1	98,5	99,2	98,2
C4 – Pt – O18	93,1	93,3	93,0	93,9	104,4
O17 – Pt – O18	87,8	87,7	87,6	87,1	87,2
Pt – O17 – C14	125,9	125,8	125,8	123,3	123,3
Pt – C18 – C16	127,2	126,8	127,0	124,3	127,2
Pt – C10 – N7	116,8	115,4	116,1	116,6	116,6
Pt – C4 – C3	115,6	115,9	115,2	115,6	111,7
C5 – C4 – Pt – O18	0,0	0,0	0,0	0,9	3,9
N11 – C10 – Pt – O17	0,0	0,0	0,0	1,7	82,7
C3 – C4 – Pt – O18	-180,0	-180,0	-180,0	-179,3	-172,7
N7 – C10 – Pt – O17	-180,0	-180,0	180,0	-178,8	-92,0
O17 – Pt – O18 – C15	0,0	0,0	0,0	21,2	5,9

Tabelle 16: Zusammenfassung der Bindungslängen in Komplex **2** für alle berechneten Zustände. Alle Angaben in pm.

Bindung	S_0-Zustand	S_1-Zustand	T_1-Zustand planar	T_1-Zustand acac abgeknickt	T_1-Zustand verdrillt
Pt – C12	195	197	194	196	200
Pt – C2	199	194	195	199	215
Pt – O16	214	214	214	213	211
Pt – O18	209	215	211	208	224
O16 – C17	127	127	127	130	127
O18 – C19	127	126	126	130	126
N20 – C4	141	136	135	142	143
N20 – C13	137	139	139	137	138
N20 – C12	136	142	141	136	136
N64 – C12	135	138	137	135	135
N64 – C14	138	138	137	138	138
N64 – C21	145	144	144	145	144
C4 – C7	139	139	142	139	139
C7 – C8	140	141	137	140	140
C8 – C5	139	139	145	139	139
C5 – C3	140	141	139	140	140
C3 – C2	140	146	140	140	139
C2 – C4	141	140	149	141	140
C13 – C14	136	136	136	136	136

Bindung	S_0-Zustand	S_1-Zustand	T_1-Zustand planar	T_1-Zustand acac abgeknickt	T_1-Zustand verdrillt
C19– C24	150	150	150	148	151
C24 – C26	141	141	141	142	141
C26– C54	150	150	150	150	150
C26 – C28	140	140	140	139	140
C28 – C29	140	140	140	140	140
C29 – C30	150	150	150	150	150
C29 – C27	140	140	140	140	140
C27 – C25	140	140	140	140	140
C25 – C48	151	151	151	151	151
C25 – C24	141	141	141	141	141
C19 – C22	141	142	141	143	141
C22 – C17	140	140	140	143	141
C17 – C31	150	150	150	148	150
C31 – C32	151	141	141	142	141
C32 – C43	150	151	150	150	150
C32 – C34	140	140	140	139	139
C34 – C36	140	140	140	140	140
C36 – C37	150	150	150	150	150
C36 – C35	140	140	140	140	139
C35 – C33	140	140	140	140	140
C33 – C39	150	150	150	151	151
C33 – C31	141	141	141	142	141
C34 – H47	110	110	110	110	110
C35 – H38	110	110	110	110	110
C37 – H58	110	110	110	110	110
C37 – H59	110	110	110	110	110
C37 – H60	110	110	110	110	110
C39 – H40	110	110	110	110	110
C39 – H41	110	110	110	110	110
C39 – H42	110	110	110	110	110
C43 – H44	110	110	110	110	110
C43 – H45	110	110	110	110	110
C43 – H46	110	110	110	110	110
C27 – H52	110	110	110	110	110
C28 – H53	110	110	110	110	110
C30 – H61	110	110	110	110	110
C30 – H62	110	110	110	110	110
C30 – H63	110	110	110	110	110
C48 – H49	110	110	110	110	110
C48 – H50	110	110	110	110	110
C48 – H51	110	110	110	110	110
C54 – H55	110	110	110	110	110
C54 – H56	110	110	110	110	110
C54 – H57	110	110	110	110	110

Tabelle 17: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungswinkel in Komplex 1 für alle berechneten Zustände. Alle Angaben in °.

Winkel	S_0-Zustand	S_1-Zustand	T_1-Zustand planar	T_1-Zustand acac abgeknickt	T_1-Zustand verdrillt
C12 – Pt – O16	99,0	97,7	98,3	99,2	173,7
C12 – Pt – C2	80,0	81,3	116,0	79,9	79,1
C2 – Pt – O18	92,9	94,3	92,8	93,5	94,6
O18 – Pt – O16	88,1	87,2	87,9	87,5	87,7
N20 – C12 – Pt	116,7	114,0	116,0	116,6	116,6
C4 – C2 – Pt	115,6	115,5	115,1	115,6	111,8
C17 – O16 – Pt	125,5	126,1	125,4	126,4	127
C19 – O18 – Pt	126,9	126,5	126,7	127,0	122,8
O16 – C17 – C31 – C33	91,4	79,5	89,9	132,7	-115,9
O18 – C19 – C24 – C26	-72,2	-70,1	-71,2	-55,0	70,5
O16 – Pt – O18 – C22	0,0	2,8	0,0	13,7	4,6

8.2 DFT/MRCI

Im Folgenden sind tabellarisch die Ergebnisse der DFT/MRCI-Rechnungen aufgelistet. Die Tabelle enthält die vertikalen Anregungsenergien (in eV und nm), den Anteil sowie die beteiligten Orbitale für jeden Übergang und zusätzlich für die Singulett Zustände an der Grundzustandsgeometrie die Oszillatorstärken. Berücksichtigt wurden dabei alle Übergänge mit einem Anteil von über 10 % an der Anregung besitzen. Für den Fall, dass es keine Übergänge mit einem Anteil von über 10 % gibt, wird der Übergang mit dem größten Anteil gewählt.

Tabelle 18: **S_0-Zustand**. Zusammenfassung der Ergebnisse aus der DFTMRCI-Rechnung zu den Singulett-Zuständen des elektronischen Grundzustandes von Komplex **1**.

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Oszillatorstärke	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
					von	nach	von	nach
S0					HOMO	LUMO+1	d-pi(phenyl)	pi*(NHC)-pi*(acac)
S1	3,76	330	0,0047	0,42	HOMO	LUMO	d-pi(phenyl)	pi*(acac)
				0,32	HOMO-1	LUMO	d-pi(NHC)-pi(acac)	pi*(acac)
S2	3,90	318	0,0741	0,42	HOMO	LUMO	d-pi(phenyl)	pi*(acac)
				0,24	HOMO-1	LUMO	d-pi(NHC)-pi(acac)	pi*(acac)
S3	4,24	292	0,2862	0,24	HOMO-1	LUMO+1	d-pi(NHC)-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
				0,19	HOMO	LUMO+1	d-pi(phenyl)	pi*(NHC)-pi*(acac)
				0,13	HOMO-3	LUMO	d	pi*(acac)
S4	4,29	289	0,0453	0,54	HOMO-3	LUMO+1	d	pi*(NHC)-pi*(acac)
				0,29	HOMO-1	LUMO+1	d-pi(NHC)-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
S5	4,32	287	0,0592	0,43	HOMO	LUMO+1	d-pi(phenyl)	pi*(NHC)-pi*(acac)
				0,11	HOMO	LUMO+4	d-pi(phenyl)	d*
S6	4,43	280	0,0020	0,52	HOMO-7	LUMO+4	d-pi(NHC)	d*
				0,11	HOMO	LUMO+5	d-pi(phenyl)	d*-pi*(MIM)
				0,10	HOMO-3	LUMO+1	d	pi*(NHC)-pi*(acac)
S7	4,45	279	0,0094	0,52	HOMO-3	LUMO	d	pi*(acac)
				0,29	HOMO	LUMO+2	d-pi(phenyl)	pi*(NHC)
S8	4,60	270	0,0624	0,44	HOMO-2	LUMO+1	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
				0,14	HOMO-5	LUMO	d-pi(acac)	pi*(acac)
S9	4,78	259	0,0020	0,36	HOMO-1	LUMO+4	d-pi(NHC)-pi(acac)	d*
				0,14	HOMO-1	LUMO+4	d-pi(NHC)-pi(acac)	d*
S10	4,80	258	0,0000	0,31	HOMO-5	LUMO	d-pi(acac)	pi*(acac)
				0,12	HOMO-3	LUMO+4	d	d*
S11	4,82	257	0,0049	0,64	HOMO-3	LUMO+5	d	d*-pi*(MIM)
				0,15	HOMO-2	LUMO	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(acac)
S12	4,98	249	0,0281	0,33	HOMO-4	LUMO	d-pi(MIM)-p(acac)	pi*(acac)

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Oszillatorstärke	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
					von	nach	von	nach
				0,24	HOMO-4	LUMO+1	d-pi(MIM)-p(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
				0,11	HOMO-6	LUMO	d-pi(acac)	pi*(acac)
S13	5,05	246	0,0001	0,48	HOMO-5	LUMO	d-pi(acac)	pi*(acac)
				0,16	HOMO-6	LUMO+1	d-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
				0,10	HOMO-4	LUMO	d-pi(MIM)-p(acac)	pi*(acac)
S14	5,19	239	0,5276	0,25	HOMO-2	LUMO+1	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
				0,18	HOMO	LUMO+2	d-pi(phenyl)	pi*(NHC)
				0,11	HOMO-6	LUMO+1	d-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
S15	5,20	238	0,0000	0,38	HOMO-5	LUMO+1	d-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
				0,29	HOMO-1	LUMO+2	d-pi(NHC)-pi(acac)	pi*(NHC)
S16	5,28	235	0,0588	0,57	HOMO-6	LUMO+4	d-pi(acac)	d*
S17	5,34	232	0,0012	0,13	HOMO-2	LUMO+1	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
				0,11	HOMO-4	LUMO	d-pi(MIM)-p(acac)	pi*(acac)
				0,11	HOMO-6	LUMO+4	d-pi(acac)	d*
S18	5,36	231	0,0211	0,21	HOMO-5	LUMO+4	d-pi(acac)	d*
				0,14	HOMO-2	LUMO+1	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
				0,11	HOMO-3	LUMO+2	d	pi*(NHC)
S19	5,39	230	0,0096	0,80	HOMO-4	LUMO+1	d-pi(MIM)-p(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
S20	5,45	227	0,0420	0,33	HOMO-2	LUMO	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(acac)
				0,17	HOMO-7	LUMO+1	d-pi(NHC)	pi*(NHC)-pi*(acac)
S21	5,60	221	0,0947	0,11	HOMO	LUMO+3	d-pi(phenyl)	pi*(NHC)
S22	5,70	218	0,3100	0,46	HOMO-7	LUMO	d-pi(NHC)	pi*(acac)
S23	5,88	211	0,0863	0,26	HOMO-1	LUMO+3	d-pi(NHC)-pi(acac)	pi*(NHC)
				0,26	HOMO-3	LUMO+3	d	pi*(NHC)
S24	5,92	209	0,0000	0,45	HOMO-5	LUMO+1	d-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
				0,14	HOMO-1	LUMO+3	d-pi(NHC)-pi(acac)	pi*(NHC)
S25	5,96	208	0,1672	0,24	HOMO-2	LUMO+2	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(NHC)
				0,21	HOMO-2	LUMO+4	d-pi(phenyl)-pi(acac)	d*
S26	5,97	208	0,0020	0,32	HOMO-3	LUMO+3	d	pi*(NHC)

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Oszillatorstärke	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
					von	nach	von	nach
S27	5,98	207	0,0006	0,29	HOMO-5	LUMO+1	d-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
				0,19	HOMO-6	LUMO+1	d-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
				0,12	HOMO-7	LUMO+1	d-pi(NHC)	pi*(NHC)-pi*(acac)
S28	6,08	204	0,0118	0,37	HOMO-7	LUMO	d-pi(NHC) 1	pi*(acac)
				0,17	HOMO-9	LUMO	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(acac)
S29	6,13	202	0,0001	0,44	HOMO-9	LUMO+1	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
				0,15	HOMO-4	LUMO+4	d-pi(MIM)-p(acac)	d*
S30	6,19	200	0,0000	0,30	HOMO-2	LUMO+4	d-pi(phenyl)-pi(acac)	d*
				0,20	HOMO-1	LUMO+4	d-pi(NHC)-pi(acac)	d*
				0,12	HOMO	LUMO+6	d-pi(phenyl)	d*-pi*(NHC)
S31	6,20	200	0,1545	0,24	HOMO-2	LUMO+2	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(NHC)
				0,16	HOMO-6	LUMO+2	d-pi(acac)	pi*(NHC)
S32	6,33	196	0,0000	0,42	HOMO-5	LUMO+2	d-pi(acac)	pi*(NHC)
				0,32	HOMO	LUMO+6	d-pi(phenyl)	d*-pi*(NHC)
S33	6,36	195	0,0042	0,17	HOMO-2	LUMO+2	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(NHC)
				0,14	HOMO-4	LUMO+2	d-pi(MIM)-p(acac)	pi*(NHC)
				0,12	HOMO	LUMO+5	d-pi(phenyl)	d*-pi*(MIM)
S34	6,40	194	0,0009	0,31	HOMO-1	LUMO+5	d-pi(NHC)-pi(acac)	d*-pi*(MIM)
				0,15	HOMO-8	LUMO+1	d-pi(MIM)	pi*(NHC)-pi*(acac)
S35	6,45	192	0,0024	0,21	HOMO-8	LUMO	d-pi(MIM)	pi*(acac)
				0,15	HOMO-2	LUMO+2	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(NHC)
				0,13	HOMO-7	LUMO+4	d-pi(NHC)	d*
S36	6,58	188	0,0018	0,24	HOMO-1	LUMO+5	d-pi(NHC)-pi(acac)	d*-pi*(MIM)
				0,11	HOMO-1	LUMO+5	d-pi(NHC)-pi(acac)	d*-pi*(MIM)
S37	6,59	188	0,0025	0,20	HOMO	LUMO+5	d-pi(phenyl)	d*-pi*(MIM)
				0,19	HOMO-7	LUMO+4	d-pi(NHC)	d*
				0,11	HOMO-3	LUMO+6	d	d*-pi*(NHC)
S38	6,65	186	0,0278	0,52	HOMO-9	LUMO+1	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
				0,13	HOMO-9	LUMO+1	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Oszillatorstärke	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
					von	nach	von	nach
S39	6,79	183	0,0129	0,39	HOMO-3	LUMO+6	d	d*-pi*(NHC)
				0,15	HOMO-9	LUMO	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(acac)
				0,13	HOMO-5	LUMO+2	d-pi(acac)	pi*(NHC)
S40	6,82	182	0,0017	0,38	HOMO-6	LUMO+2	d-pi(acac)	pi*(NHC)
				0,21	HOMO	LUMO+1	d-pi(phenyl)	pi*(NHC)-pi*(acac)

Tabelle 19: **S_0-Zustand**. Zusammenfassung der Ergebnisse aus der DFTMRCI-Rechnung zu den Triplett-Zuständen des elektronischen Grundzustandes von Komplex **1**.

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
T1	3,14	395	0,41	HOMO-1	LUMO	d-pi(NHC)-pi(acac)	pi*(acac)
			0,15	HOMO-1	LUMO+1	d-pi(NHC)-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
			0,13	HOMO	LUMO	d-pi(phenyl)	pi*(acac)
			0,10	HOMO-2	LUMO	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(acac)
T2	3,34	372	0,55	HOMO	LUMO+1	d-pi(phenyl)	pi*(NHC)-pi*(acac)
			0,21	HOMO	LUMO	d-pi(phenyl)	pi*(acac)
T3	3,87	321	0,44	HOMO-1	LUMO+1	d-pi(NHC)-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
			0,17	HOMO-1	LUMO	d-pi(NHC)-pi(acac)	pi*(acac)
T4	4,00	310	0,39	HOMO-3	LUMO+1	d	pi*(NHC)-pi*(acac)
			0,25	HOMO-3	LUMO	d	pi*(acac)
			0,11	HOMO	LUMO+4	d-pi(phenyl)	d*
T5	4,01	309	0,34	HOMO	LUMO	d-pi(phenyl)	pi*(acac)
T6	4,09	303	0,37	HOMO	LUMO+4	d-pi(phenyl)	d*
			0,11	HOMO-3	LUMO+1	d	pi*(NHC)-pi*(acac)
			0,11	HOMO-7	LUMO+4	d-pi(NHC)	d*
T7	4,15	298	0,15	HOMO-2	LUMO+2	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(NHC)
			0,13	HOMO	LUMO+1	d-pi(phenyl)	pi*(NHC)-pi*(acac)
T8	4,17	298	0,32	HOMO	LUMO+2	d-pi(phenyl)	pi*(NHC)
			0,10	HOMO-2	LUMO+1	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
T9	4,38	283	0,47	HOMO-3	LUMO	d	pi*(acac)
			0,29	HOMO-3	LUMO+1	d	pi*(NHC)-pi*(acac)
T10	4,38	283	0,21	HOMO-1	LUMO+2	d-pi(NHC)-pi(acac)	pi*(NHC)
			0,19	HOMO-4	LUMO+2	d-pi(MIM)-p(acac)	pi*(NHC)
T11	4,42	281	0,62	HOMO-3	LUMO+4	d	d*
			0,15	HOMO-3	LUMO+5	d	d*-pi*(MIM)
T12	4,43	280	0,38	HOMO-3	LUMO+4	d	d*
			0,14	HOMO-1	LUMO+4	d-pi(NHC)-pi(acac)	d*

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
			0,10	HOMO-4	LUMO+4	d-pi(MIM)-p(acac)	d*
T13	4,63	268	0,48	HOMO-5	LUMO	d-pi(acac)	pi*(acac)
			0,14	HOMO-5	LUMO+1	d-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
			0,13	HOMO-6	LUMO	d-pi(acac)	pi*(acac)
T14	4,67	265	0,28	HOMO-4	LUMO	d-pi(MIM)-p(acac)	pi*(acac)
T15	4,72	263	0,15	HOMO-4	LUMO+1	d-pi(MIM)-p(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
T16	4,95	251	0,22	HOMO-2	LUMO+1	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
			0,19	HOMO	LUMO+2	d-pi(phenyl)	pi*(NHC)
T17	4,96	250	0,44	HOMO-6	LUMO	d-pi(acac)	pi*(acac)
			0,17	HOMO-5	LUMO	d-pi(acac)	pi*(acac)
			0,12	HOMO-6	LUMO+1	d-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
T18	5,01	247	0,35	HOMO-6	LUMO+4	d-pi(acac)	d*
			0,22	HOMO-5	LUMO+4	d-pi(acac)	d*
T19	5,13	242	0,35	HOMO-6	LUMO+1	d-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
			0,28	HOMO-5	LUMO+1	d-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
T20	5,24	237	0,16	HOMO-4	LUMO+1	d-pi(MIM)-p(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
			0,15	HOMO-2	LUMO+1	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
T21	5,28	235	0,21	HOMO-7	LUMO	d-pi(NHC)	pi*(acac)
			0,15	HOMO-2	LUMO	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(acac)
			0,11	HOMO-4	LUMO+1	d-pi(MIM)-p(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
T22	5,33	233	0,78	HOMO-3	LUMO+2	d	pi*(NHC)
T23	5,39	230	0,24	HOMO-7	LUMO+1	d-pi(NHC)	pi*(NHC)-pi*(acac)
			0,12	HOMO	LUMO+3	d-pi(phenyl)	pi*(NHC)
			0,12	HOMO-2	LUMO	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(acac)
T24	5,58	222	0,23	HOMO	LUMO+6	d-pi(phenyl)	d*-pi*(NHC)
			0,13	HOMO-1	LUMO+2	d-pi(NHC)-pi(acac)	pi*(NHC)
T25	5,73	217	0,21	HOMO-1	LUMO+3	d-pi(NHC)-pi(acac)	pi*(NHC)
			0,12	HOMO-2	LUMO+2	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(NHC)

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
T26	5,82	213	0,23	HOMO-3	LUMO+3	d	pi*(NHC)
			0,19	HOMO-5	LUMO+1	d-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
			0,12	HOMO-6	LUMO+1	d-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
T27	5,85	212	0,19	HOMO-2	LUMO+4	d-pi(phenyl)-pi(acac)	d*
			0,12	HOMO	LUMO+4	d-pi(phenyl)	d*
			0,10	HOMO-7	LUMO+4	d-pi(NHC)	d*
T28	5,86	212	0,32	HOMO-7	LUMO	d-pi(NHC)	pi*(acac)
T29	5,93	209	0,29	HOMO-8	LUMO+1	d-pi(MIM)	pi*(NHC)-pi*(acac)
			0,20	HOMO-8	LUMO	d-pi(MIM)	pi*(acac)
T30	5,94	209	0,48	HOMO-3	LUMO+3	d	pi*(NHC)
			0,13	HOMO-5	LUMO+1	d-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
T31	5,99	207	0,13	HOMO-7	LUMO+1	d-pi(NHC)	pi*(NHC)-pi*(acac)
T32	6,05	205	0,39	HOMO-9	LUMO1	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(acac)1
			0,13	HOMO-9	LUMO	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
T33	6,08	204	0,25	HOMO-2	LUMO+4	d-pi(phenyl)-pi(acac)	d*
			0,21	HOMO-4	LUMO+4	d-pi(MIM)-p(acac)	d*
T34	6,29	197	0,42	HOMO-6	LUMO+2	d-pi(acac)	pi*(NHC)
			0,32	HOMO-5	LUMO+2	d-pi(acac)	pi*(NHC)
T35	6,31	197	0,26	HOMO	LUMO+5	d-pi(phenyl)	d*-pi*(MIM)
			0,16	HOMO-1	LUMO+5	d-pi(NHC)-pi(acac)	d*-pi*(MIM)
T36	6,43	193	0,26	HOMO-7	LUMO+4	d-pi(NHC)	d*
			0,14	HOMO-2	LUMO+4	d-pi(phenyl)-pi(acac)	d*
T37	6,51	191	0,40	HOMO-3	LUMO+6	d	d*-pi*(NHC)
T38	6,52	190	0,18	HOMO-3	LUMO+6	d	d*-pi*(NHC)
			0,17	HOMO-1	LUMO+5	d-pi(NHC)-pi(acac)	d*-pi*(MIM)
			0,12	HOMO	LUMO+5	d-pi(phenyl)	d*-pi*(MIM)

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
T39	6,62	187	0,39	HOMO-9	LUMO+1	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(NHC)-pi*(acac)
			0,19	HOMO-3	LUMO+6	d	d*-pi*(NHC)
			0,12	HOMO-9	LUMO	d-pi(phenyl)-pi(acac)	pi*(acac)
T40	6,74	184	0,36	HOMO-5	LUMO+2	d-pi(acac)	pi*(NHC)
			0,21	HOMO-6	LUMO+2	d-pi(acac)	pi*(NHC)

Tabelle 20: **S_1-Zustand.** Zusammenfassung der Ergebnisse aus der DFTMRCI-Rechnung zu den Singulett-Zuständen des ersten angeregten Singulett-Zustandes von Komplex **1**.

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
S0	0,36						
S1	3,60	344	0,78	HOMO	LUMO	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
S2	4,16	298	0,52	HOMO	LUMO+1	d, pi(NHC)	pi*(acac)
			0,15	HOMO-1	LUMO+1	d, pi(acac)	pi*(acac)
			0,11	HOMO-1	LUMO+1	d, pi(acac)	pi*(acac)
S3	4,32	287	0,56	HOMO-1	LUMO	d, pi(acac)	pi*(NHC)
			0,11	HOMO	LUMO+1	d, pi(NHC)	pi*(acac)
S4	4,42	281	0,83	HOMO-3	LUMO	d	pi*(NHC)
S5	4,55	273	0,53	HOMO-1	LUMO+1	d, pi(acac)	pi*(acac)
			0,13	HOMO	LUMO+1	d, pi(NHC)	pi*(acac)
S6	4,70	264	0,53	HOMO	LUMO+4	d, pi(NHC)	d*
			0,13	HOMO	LUMO+5	d, pi(NHC)	d*
S7	4,72	263	0,40	HOMO	LUMO+2	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,18	HOMO-2	LUMO	pi(Phenyl), pi(acac)	pi*(NHC)
S8	4,91	253	0,79	HOMO-3	LUMO+1	d	pi*(acac)
S9	5,20	239	0,27	HOMO-2	LUMO	pi(Phenyl), pi(acac)	pi*(NHC)
			0,20	HOMO	LUMO+2	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,11	HOMO-4	LUMO	d, pi(MIM), pi(acac)	pi*(NHC)
S10	5,21	238	0,48	HOMO-5	LUMO+1	d, sigma(acac)	pi*(acac)
			0,17	HOMO-5	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(NHC)
			0,13	HOMO-6	LUMO+1	d, sigma(acac)	pi*(acac)
S11	5,28	235	0,45	HOMO-6	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(NHC)
			0,15	HOMO-5	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(NHC)
			0,13	HOMO-5	LUMO+1	d, sigma(acac)	pi*(acac)
S12	5,35	232	0,35	HOMO-4	LUMO	d, pi(MIM), pi(acac)	pi*(NHC)

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
			0,13	HOMO	LUMO+3	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,11	HOMO-2	LUMO	pi(Phenyl), pi(acac)	pi*(NHC)
S13	5,35	232	0,44	HOMO-1	LUMO+4	d, pi(acac)	d*
			0,11	HOMO-1	LUMO+5	d, pi(acac)	d*
			0,10	HOMO-4	LUMO+4	d, pi(MIM), pi(acac)	d*
S14	5,36	231	0,51	HOMO-2	LUMO+4	pi(Phenyl), pi(acac)	d*
			0,14	HOMO-2	LUMO+5	pi(Phenyl), pi(acac)	d*
S15	5,43	229	0,32	HOMO-2	LUMO+1	pi(Phenyl), pi(acac)	pi*(acac)
			0,22	HOMO-4	LUMO+1	d, pi(MIM), pi(acac)	pi*(acac)
S16	5,54	224	0,57	HOMO-6	LUMO+1	d, sigma(acac)	pi*(acac)
			0,17	HOMO-5	LUMO+1	d, sigma(acac)	pi*(acac)
S17	5,66	219	0,18	HOMO-2	LUMO+1	pi(Phenyl), pi(acac)	pi*(acac)
			0,16	HOMO-4	LUMO+1	d, pi(MIM), pi(acac)	pi*(acac)
			0,12	HOMO-1	LUMO+2	d, pi(acac)	pi*(NHC)
S18	5,88	211	0,78	HOMO-2	LUMO+2	pi(Phenyl), pi(acac)	pi*(NHC)
S19	6,03	206	0,49	HOMO-5	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(NHC)
			0,25	HOMO-6	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(NHC)
S20	6,27	198	0,24	HOMO-2	LUMO+4	pi(Phenyl), pi(acac)	d*
			0,12	HOMO-4	LUMO+4	d, pi(MIM), pi(acac)	d*
			0,11	HOMO-7	LUMO+4	d	d*

Tabelle 21: **S_1-Zustand.** Zusammenfassung der Ergebnisse aus der DFTMRCI-Rechnung zu den Triplett-Zuständen des ersten angeregten Singulett-Zustandes von Komplex **1**.

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
T1	3,13	396	0,82	HOMO	LUMO	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
T2	3,52	352	0,53	HOMO-1	LUMO+1	d, pi(acac)	pi*(acac)
			0,18	HOMO-2	LUMO+1	pi(Phenyl), pi(acac)	pi*(acac)
T3	3,90	318	0,62	HOMO-1	LUMO	d, pi(acac)	pi*(NHC)
			0,11	HOMO-4	LUMO	d, pi(MIM), pi(acac)	pi*(NHC)
T4	4,15	299	0,81	HOMO-3	LUMO	d	pi*(NHC)
T5	4,19	296	0,53	HOMO	LUMO+1	d, pi(NHC)	pi*(acac)
T6	4,32	287	0,31	HOMO	LUMO+2	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,22	HOMO-2	LUMO	pi(Phenyl), pi(acac)	pi*(NHC)
			0,18	HOMO-4	LUMO	d, pi(MIM), pi(acac)	pi*(NHC)
T7	4,42	281	0,19	HOMO	LUMO+3	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,14	HOMO	LUMO+2	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
T8	4,43	280	0,48	HOMO	LUMO+4	d, pi(NHC)	d*
			0,12	HOMO	LUMO+5	d, pi(NHC)	d*
T9	4,66	266	0,21	HOMO-1	LUMO+2	d, pi(acac)	pi*(NHC)
			0,17	HOMO-4	LUMO+2	d, pi(MIM), pi(acac)	pi*(NHC)
			0,15	HOMO	LUMO+3	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
T10	4,85	256	0,73	HOMO-3	LUMO+1	d	pi*(acac)
T11	4,87	255	0,15	HOMO	LUMO+3	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,15	HOMO-1	LUMO+2	d, pi(acac)	pi*(NHC)
			0,12	HOMO	LUMO+6	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
T12	4,96	250	0,59	HOMO-3	LUMO+4	d	d*
			0,17	HOMO-3	LUMO+5	d	d*
T13	5,01	248	0,39	HOMO-1	LUMO+4	d, pi(acac)	d*
			0,13	HOMO-4	LUMO+4	d, pi(MIM), pi(acac)	d*

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
			0,11	HOMO-8	LUMO+4	d, pi(MIM)	d*
T14	5,07	245	0,54	HOMO-5	LUMO+1	d, sigma(acac)	pi*(acac)
			0,14	HOMO-6	LUMO+1	d, sigma(acac)	pi*(acac)
			0,11	HOMO-5	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(NHC)
T15	5,10	243	0,11	HOMO	LUMO+2	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,11	HOMO-2	LUMO	pi(Phenyl), pi(acac)	pi*(NHC)
			0,10	HOMO-2	LUMO+2	pi(Phenyl), pi(acac)	pi*(NHC)
			0,10	HOMO-4	LUMO+2	d, pi(MIM), pi(acac)	pi*(NHC)
T16	5,21	238	0,51	HOMO-6	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(NHC)
			0,21	HOMO-5	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(NHC)
T17	5,45	228	0,55	HOMO-6	LUMO+1	d, sigma(acac)	pi*(acac)
			0,17	HOMO-5	LUMO+1	d, sigma(acac)	pi*(acac)
T18	5,83	213	0,77	HOMO-3	LUMO+2	d	pi*(NHC)
T19	5,95	209	0,47	HOMO-5	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(NHC)
			0,24	HOMO-6	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(NHC)
T20	6,10	203	0,15	HOMO-7	LUMO+4	d	d*
			0,14	HOMO-2	LUMO+4	pi(Phenyl), pi(acac)	d*
			0,12	HOMO	LUMO+4	d, pi(NHC)	d*
			0,10	HOMO-1	LUMO+4	d, pi(acac)	d*

Tabelle 22: **T_1-Zustand (planar).** Zusammenfassung der Ergebnisse aus der DFTMRCI-Rechnung zu den Singulett-Zuständen des planaren Triplett-Zustandes von Komplex **1**.

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
S0	0,42		0,94	HOMO	LUMO	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
S1	3,66	339	0,78	HOMO	LUMO+1	d, pi(NHC)	pi*(acac)
S2	4,24	293	0,56	HOMO-1	LUMO+1	d, pi(acac)	pi*(acac)
			0,12	HOMO-1	LUMO	d, pi(acac)	pi*(NHC)
S3	4,39	282	0,54	HOMO	LUMO+1	d, pi(NHC)	pi*(acac)
			0,10	HOMO-3	LUMO	d	pi*(NHC)
S4	4,49	276	0,83	HOMO-1	LUMO+1	d, pi(acac)	pi*(acac)
S5	4,60	269	0,57	HOMO	LUMO+4	d, pi(NHC)	d*
S6	4,75	261	0,52	HOMO	LUMO+5	d, pi(NHC)	d*
			0,12	HOMO	LUMO+2	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
S7	4,77	260	0,38	HOMO-2	LUMO	pi(Phenyl), pi(acac)	pi*(NHC)
			0,17	HOMO-3	LUMO+1	d	pi*(acac)
S8	4,98	249	0,80	HOMO-2	LUMO	pi(Phenyl), pi(acac)	pi*(NHC)
S9	5,24	237	0,24	HOMO	LUMO+2	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,20	HOMO-4	LUMO	d, pi(MIM), pi(acac)	pi*(NHC)
			0,14	HOMO-7	LUMO	d	pi*(NHC)
			0,12	HOMO-5	LUMO+1	d, sigma(acac)	pi*(acac)
S10	5,29	235	0,44	HOMO-5	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(NHC)
			0,19	HOMO-6	LUMO+1	d, sigma(acac)	pi*(acac)
			0,14	HOMO-6	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(NHC)
S11	5,35	232	0,38	HOMO-5	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(NHC)
			0,19	HOMO-5	LUMO+1	d, sigma(acac)	pi*(acac)
			0,16	HOMO-1	LUMO+4	d, pi(acac)	d*
S12	5,41	229	0,43	HOMO-1	LUMO+5	d, pi(acac)	d*
			0,10	HOMO-3	LUMO+5	d	d*

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
S13	5,41	229	0,27	HOMO-4	LUMO	d, pi(MIM), pi(acac)	pi*(NHC)
			0,17	HOMO-3	LUMO+4	d	d*
S14	5,42	229	0,33	HOMO-4	LUMO	d, pi(MIM), pi(acac)	pi*(NHC)
			0,16	HOMO-2	LUMO+1	pi(Phenyl), pi(acac)	pi*(acac)
S15	5,52	225	0,33	HOMO-4	LUMO+1	d, pi(MIM), pi(acac)	pi*(acac)
			0,28	HOMO-6	LUMO+1	d, sigma(acac)	pi*(acac)
S16	5,63	220	0,56	HOMO-5	LUMO+1	d, sigma(acac)	pi*(acac)
			0,19	HOMO-2	LUMO+1	pi(Phenyl), pi(acac)	pi*(acac)
S17	5,69	218	0,25	HOMO-4	LUMO+1	d, pi(MIM), pi(acac)	pi*(acac)
			0,22	HOMO	LUMO+3	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
S18	5,80	214	0,13	HOMO-4	LUMO+1	d, pi(MIM), pi(acac)	pi*(acac)
			0,13	HOMO-1	LUMO+2	d, pi(acac)	pi*(NHC)
			0,13	HOMO-4	LUMO	d, pi(MIM), pi(acac)	pi*(NHC)
			0,11	HOMO-1	LUMO+2	d, pi(acac)	pi*(NHC)
S19	5,86	212	0,51	HOMO-3	LUMO+2	d	pi*(NHC)
S20	5,98	208	0,76	HOMO	LUMO	d, pi(NHC)	pi*(NHC)

Tabelle 23: **T_1-Zustand (planar).** Zusammenfassung der Ergebnisse aus der DFTMRCI-Rechnung zu den Triplett-Zuständen des planaren Triplett-Zustandes von Komplex **1**.

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
T1	3,11	399	0,83	HOMO	LUMO	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
T2	3,62	342	0,59	HOMO-1	LUMO+1	d, pi(acac)	pi*(acac)
			0,14	HOMO-2	LUMO+1	pi(Phenyl), pi(acac)	pi*(acac)
T3	4,00	310	0,60	HOMO-1	LUMO	d, pi(acac)	pi*(NHC)
			0,11	HOMO-4	LUMO	d, pi(MIM), pi(acac)	pi*(NHC)
T4	4,23	293	0,81	HOMO-3	LUMO	d	pi*(NHC)
T5	4,25	292	0,61	HOMO	LUMO+1	d, pi(NHC)	pi*(acac)
T6	4,35	285	0,27	HOMO-2	LUMO	pi(Phenyl), pi(acac)	pi*(NHC)
			0,27	HOMO	LUMO+2	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
T7	4,49	276	0,47	HOMO	LUMO+4	d, pi(NHC)	d*
			0,12	HOMO	LUMO+5	d, pi(NHC)	d*
T8	4,55	273	0,24	HOMO	LUMO+2	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,22	HOMO	LUMO+3	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
T9	4,75	261	0,23	HOMO	LUMO+3	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,17	HOMO-1	LUMO+2	d, pi(acac)	pi*(NHC)
			0,17	HOMO-4	LUMO+2	d, pi(MIM), pi(acac)	pi*(NHC)
T10	4,94	251	0,75	HOMO-3	LUMO+1	d	pi*(acac)
T11	4,96	250	0,19	HOMO-1	LUMO+2	d, pi(acac)	pi*(NHC)
			0,12	HOMO	LUMO+6	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
T12	5,03	247	0,59	HOMO-3	LUMO+4	d	d*
			0,17	HOMO-3	LUMO+5	d	d*
T13	5,09	244	0,39	HOMO-1	LUMO+4	d, pi(acac)	d*
			0,13	HOMO-4	LUMO+4	d, pi(MIM), pi(acac)	d*
			0,11	HOMO-8	LUMO+4	d, pi(MIM)	d*
			0,10	HOMO-1	LUMO+5	d, pi(acac)	d*

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
T14	5,17	240	0,52	HOMO-5	LUMO+1	d, sigma(acac)	pi*(acac)
			0,16	HOMO-6	LUMO+1	d, sigma(acac)	pi*(acac)
			0,11	HOMO-5	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(NHC)
T15	5,18	239	0,15	HOMO-2	LUMO+2	pi(Phenyl), pi(acac)	pi*(NHC)
T16	5,26	236	0,34	HOMO-4	LUMO+1	d, pi(MIM), pi(acac)	pi*(acac)
			0,13	HOMO-1	LUMO+1	d, pi(acac)	pi*(acac)
T17	5,29	234	0,44	HOMO-6	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(NHC)
			0,27	HOMO-5	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(NHC)
T18	5,40	230	0,33	HOMO-4	LUMO	d, pi(MIM), pi(acac)	pi*(NHC)
			0,12	HOMO-2	LUMO	pi(Phenyl), pi(acac)	pi*(NHC)
			0,11	HOMO-1	LUMO	d, pi(acac)	pi*(NHC)
T19	5,55	223	0,54	HOMO-6	LUMO+1	d, sigma(acac)	pi*(acac)
			0,19	HOMO-5	LUMO+1	d, sigma(acac)	pi*(acac)
T20	5,57	223	0,39	HOMO-7	LUMO	d	pi*(NHC)

Tabelle 24: **T_1-Zustand (abgeknickt).** Zusammenfassung der Ergebnisse aus der DFTMRCI-Rechnung zu den Singulett-Zuständen des abgeknickten Triplett-Zustandes von Komplex **1**.

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
S0	0,38		0,94				
S1	3,68	337	0,43	HOMO	LUMO	d, pi(NHC)	pi*(acac)
			0,34	HOMO-1	LUMO	d, pi(acac)	pi*(acac)
S2	4,03	308	0,30	HOMO-2	LUMO	d, pi(Phenyl)	pi*(acac)
			0,18	HOMO-1	LUMO	d, pi(acac)	pi*(acac)
			0,18	HOMO	LUMO	d, pi(NHC)	pi*(acac)
S3	4,06	306	0,35	HOMO-3	LUMO	d, pi(Phenyl)	pi*(acac)
			0,17	HOMO-1	LUMO	d, pi(acac)	pi*(acac)
S4	4,28	290	0,70	HOMO	LUMO+1	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
S5	4,58	271	0,22	HOMO-3	LUMO+1	d, pi(Phenyl)	pi*(NHC)
			0,22	HOMO-1	LUMO+1	d, pi(acac)	pi*(NHC)
			0,19	HOMO-2	LUMO+1	d, pi(Phenyl)	pi*(NHC)
S6	4,60	269	0,28	HOMO-4	LUMO	d, pi(MIM)	pi*(acac)
			0,14	HOMO-5	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(acac)
			0,11	HOMO-2	LUMO	d, pi(Phenyl)	pi*(acac)
S7	4,70	264	0,40	HOMO-1	LUMO+1	d, pi(acac)	pi*(NHC)
			0,22	HOMO-2	LUMO+1	d, pi(Phenyl)	pi*(NHC)
S8	4,77	260	0,50	HOMO-6	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(acac)
			0,14	HOMO-5	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(acac)
			0,11	HOMO-7	LUMO	d	pi*(acac)
S9	4,96	250	0,23	HOMO-5	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(acac)
			0,13	HOMO	LUMO+4	d, pi(NHC)	d*
S10	5,01	247	0,43	HOMO	LUMO+2	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,12	HOMO-3	LUMO+1	d, pi(Phenyl)	pi*(NHC)
S11	5,07	245	0,18	HOMO	LUMO+4	d, pi(NHC)	d*

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
			0,13	HOMO-5	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(acac)
S12	5,24	237	0,20	HOMO-3	LUMO+4	d, pi(Phenyl)	d*
			0,19	HOMO-2	LUMO+4	d, pi(Phenyl)	d*
			0,10	HOMO-3	LUMO+5	d, pi(Phenyl)	d*
S13	5,30	234	0,18	HOMO-4	LUMO	d, pi(MIM)	pi*(acac)
			0,18	HOMO-2	LUMO	d, pi(Phenyl)	pi*(acac)
			0,17	HOMO-3	LUMO	d, pi(Phenyl)	pi*(acac)
S14	5,35	232	0,18	HOMO-4	LUMO+1	d, pi(MIM)	pi*(NHC)
			0,15	HOMO-5	LUMO+1	d, sigma(acac)	pi*(NHC)
S15	5,42	229	0,19	HOMO-1	LUMO+4	d, pi(acac)	d*
S16	5,64	220	0,31	HOMO-1	LUMO+2	d, pi(acac)	pi*(NHC)
			0,17	HOMO-3	LUMO+2	d, pi(Phenyl)	pi*(NHC)
S17	5,66	219	0,13	HOMO-4	LUMO+1	d, pi(MIM)	pi*(NHC)
S18	5,73	217	0,16	HOMO-2	LUMO+2	d, pi(Phenyl)	pi*(NHC)
			0,13	HOMO-3	LUMO+2	d, pi(Phenyl)	pi*(NHC)
			0,12	HOMO-1	LUMO+2	d, pi(acac)	pi*(NHC)
S19	5,74	216	0,16	HOMO-1	LUMO+2	d, pi(acac)	pi*(NHC)
			0,13	HOMO-2	LUMO+2	d, pi(Phenyl)	pi*(NHC)
S20	5,90	210	0,24	HOMO-7	LUMO	d	pi*(acac)

Tabelle 25: **T_1-Zustand (abgeknickt).** Zusammenfassung der Ergebnisse aus der DFTMRCI-Rechnung zu den Triplett-Zuständen des abgeknickten Triplett-Zustandes von Komplex **1**.

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
T1	3,09	402	0,56	HOMO-1	LUMO	d, pi(acac)	pi*(acac)
			0,19	HOMO	LUMO	d, pi(NHC)	pi*(acac)
T2	3,78	328	0,43	HOMO	LUMO	d, pi(NHC)	pi*(acac)
			0,12	HOMO-1	LUMO	d, pi(acac)	pi*(acac)
T3	3,84	323	0,69	HOMO	LUMO+1	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
T4	3,94	315	0,42	HOMO-3	LUMO	d, pi(Phenyl)	pi*(acac)
			0,31	HOMO-2	LUMO	d, pi(Phenyl)	pi*(acac)
T5	4,28	290	0,43	HOMO-1	LUMO+1	d, pi(acac)	pi*(NHC)
			0,22	HOMO-3	LUMO+1	d, pi(Phenyl)	pi*(NHC)
T6	4,35	286	0,23	HOMO-4	LUMO	d, pi(MIM)	pi*(acac)
			0,16	HOMO-2	LUMO+1	d, pi(Phenyl)	pi*(NHC)
T7	4,38	283	0,26	HOMO-2	LUMO+1	d, pi(Phenyl)	pi*(NHC)
			0,13	HOMO-4	LUMO	d, pi(MIM)	pi*(acac)
			0,12	HOMO-1	LUMO+1	d, pi(acac)	pi*(NHC)
T8	4,55	273	0,42	HOMO	LUMO+2	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,16	HOMO	LUMO+3	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
T9	4,63	268	0,51	HOMO-6	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(acac)
			0,10	HOMO-7	LUMO	d	pi*(acac)
T10	4,64	268	0,52	HOMO-5	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(acac)
T11	4,66	266	0,20	HOMO-1	LUMO+2	d, pi(acac)	pi*(NHC)
			0,16	HOMO-4	LUMO+1	d, pi(MIM)	pi*(NHC)
			0,10	HOMO-3	LUMO+1	d, pi(Phenyl)	pi*(NHC)
T12	4,77	260	0,23	HOMO	LUMO+4	d, pi(NHC)	d*
			0,11	HOMO	LUMO+5	d, pi(NHC)	d*
T13	4,86	255	0,19	HOMO-4	LUMO+2	d, pi(MIM)	pi*(NHC)

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
			0,15	HOMO-1	LUMO+2	d, pi(acac)	pi*(NHC)
			0,13	HOMO-4	LUMO+1	d, pi(MIM)	pi*(NHC)
T14	4,96	250	0,19	HOMO-3	LUMO+4	d, pi(Phenyl)	d*
			0,15	HOMO-2	LUMO+4	d, pi(Phenyl)	d*
			0,11	HOMO-3	LUMO+5	d, pi(Phenyl)	d*
T15	5,09	244	0,14	HOMO-4	LUMO+1	d, pi(MIM)	pi*(NHC)
T16	5,13	242	0,17	HOMO-1	LUMO+4	d, pi(acac)	d*
T17	5,23	237	0,11	HOMO-4	LUMO	d, pi(MIM)	pi*(acac)
			0,10	HOMO-2	LUMO	d, pi(Phenyl)	pi*(acac)
T18	5,28	235	0,09	HOMO-5	LUMO+1	d, sigma(acac)	pi*(NHC)
T19	5,42	229	0,14	HOMO-5	LUMO+4	d, sigma(acac)	d*
T20	5,48	226	0,18	HOMO	LUMO+2	d, pi(NHC)	pi*(NHC)

Tabelle 26: **T_1-Zustand (verdrillt).** Zusammenfassung der Ergebnisse aus der DFTMRCI-Rechnung zu den Singulett-Zuständen des verdrillten Triplett-Zustandes von Komplex **1**.

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
S0	2,22	558	0,92				
S1	3,05	406	0,80	HOMO	LUMO	d	d*
S2	4,40	282	0,42	HOMO-2	LUMO	pi(NHC)	d*
			0,13	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
			0,13	HOMO-5	LUMO	d	d*
S3	4,59	270	0,43	HOMO-3	LUMO	d, pi(Phenyl)	d*
			0,15	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
			0,10	HOMO-4	LUMO	d, pi(Phenyl)	d*
S4	4,90	253	0,54	HOMO	LUMO+1	d	pi*(NHC)
			0,19	HOMO	LUMO+2	d	pi*(acac)
S5	5,02	247	0,57	HOMO	LUMO+2	d	pi*(acac)
			0,14	HOMO	LUMO+1	d	pi*(NHC)
S6	5,10	243	0,71	HOMO	LUMO	d	d*
				HOMO	LUMO	d	d*
S7	5,14	241	0,25	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
S8	5,60	222	0,61	HOMO	LUMO+3	d	pi*(NHC)
S9	5,80	214	0,17	HOMO-2	LUMO	pi(NHC)	d*
			0,14	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
			0,13	HOMO-7	LUMO	d, n	d*
			0,11	HOMO-5	LUMO	d	d*
S10	5,96	208	0,17	HOMO-4	LUMO	d, pi(Phenyl)	d*
			0,12	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
			0,10	HOMO-2	LUMO	pi(NHC)	d*
S11	5,99	207	0,30	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
				HOMO	LUMO	d	d*

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
			0,24	HOMO-2	LUMO	pi(NHC)	d*
				HOMO	LUMO	d	d*
S12	6,13	202	0,53	HOMO	LUMO	d	d*
				HOMO	LUMO+2	d	pi*(acac)
S13	6,17	201	0,58	HOMO	LUMO+4	d	pi*(NHC)
S14	6,28	198	0,26	HOMO-2	LUMO	pi(NHC)	d*
				HOMO	LUMO	d	d*
			0,15	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
				HOMO	LUMO	d	d*
S15	6,37	195	0,38	HOMO-2	LUMO+1	pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,13	HOMO-1	LUMO+1	pi(acac)	pi*(NHC)
S16	6,45	192	0,17	HOMO-5	LUMO	d	d*
			0,15	HOMO	LUMO+5	d	d*
			0,11	HOMO-4	LUMO	d, pi(Phenyl)	d*
S17	6,50	191	0,14	HOMO	LUMO+5	d	d*
S18	6,50	191	0,23	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
				HOMO	LUMO+2	d	pi*(acac)
S19	6,58	189	0,23	HOMO-3	LUMO	d, pi(Phenyl)	d*
				HOMO	LUMO	d	d*
			0,20	HOMO-1	LUMO+2	pi(acac)	pi*(acac)
S20	6,59	188	0,24	HOMO-3	LUMO	d, pi(Phenyl)	d*
				HOMO	LUMO	d	d*
			0,12	HOMO-1	LUMO+2	pi(acac)	pi*(acac)

Tabelle 27: **T_1-Zustand (verdrillt).** Zusammenfassung der Ergebnisse aus der DFTMRCI-Rechnung zu den Triplett-Zuständen des verdrillten Triplett-Zustandes von Komplex **1**.

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
T1	2,71	457	0,83	HOMO	LUMO	d	d*
T2	4,02	308	0,31	HOMO-2	LUMO	pi(NHC)	d*
			0,18	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
			0,18	HOMO-5	LUMO	d	d*
T3	4,33	287	0,38	HOMO-3	LUMO	d, pi(Phenyl)	d*
			0,15	HOMO-4	LUMO	d, pi(Phenyl)	d*
			0,11	HOMO-2	LUMO	pi(NHC)	d*
T4	4,73	262	0,66	HOMO	LUMO+1	d	pi*(NHC)
			0,10	HOMO	LUMO+3	d	pi*(NHC)
T5	4,85	256	0,23	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
			0,15	HOMO-8	LUMO	d	d*
			0,12	HOMO-7	LUMO	d, n	d*
T6	4,90	253	0,71	HOMO	LUMO+2	d	pi*(acac)
T7	5,51	225	0,52	HOMO	LUMO+3	d	pi*(NHC)
			0,11	HOMO	LUMO+1	d	pi*(NHC)
T8	5,57	223	0,25	HOMO-1	LUMO+2	pi(acac)	pi*(acac)
			0,14	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
T9	5,66	219	0,24	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
				HOMO	LUMO	d	d*
			0,24	HOMO-2	LUMO	pi(NHC)	d*
				HOMO	LUMO	d	d*
T10	5,73	216	0,33	HOMO-1	LUMO+2	pi(acac)	pi*(acac)
			0,19	HOMO-2	LUMO	pi(NHC)	d*
T11	5,84	213	0,18	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
			0,16	HOMO-1	LUMO+2	pi(acac)	pi*(acac)

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
T12	6,01	206	0,21	HOMO-2	LUMO	pi(NHC)	d*
				HOMO	LUMO	d	d*
			0,13	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
				HOMO	LUMO	d	d*
T13	6,04	205	0,45	HOMO-2	LUMO+1	pi(NHC)	pi*(NHC)
T14	6,10	203	0,39	HOMO	LUMO	d	d*
				HOMO	LUMO+2	d	pi*(acac)
			0,19	HOMO	LUMO+4	d	pi*(NHC)
T15	6,11	203	0,41	HOMO	LUMO+4	d	pi*(NHC)
			0,16	HOMO	LUMO	d	d*
				HOMO	LUMO+2	d	pi*(acac)
T16	6,15	202	0,36	HOMO-3	LUMO	d, pi(Phenyl)	d*
				HOMO	LUMO	d	d*
T17	6,27	198	0,31	HOMO	LUMO+5	d	d*
			0,14	HOMO	LUMO+7	d	d*
T18	6,35	196	0,17	HOMO-3	LUMO+1	d, pi(Phenyl)	pi*(NHC)
			0,13	HOMO-4	LUMO	d, pi(Phenyl)	d*
			0,12	HOMO-5	LUMO	d	d*
			0,10	HOMO-3	LUMO+1	d, pi(Phenyl)	pi*(NHC)
T19	6,38	195	0,18	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
				HOMO	LUMO+2	d	pi*(acac)
			0,16	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
				HOMO	LUMO+2	d	pi*(acac)
T20	6,39	194	0,24	HOMO-3	LUMO+1	d, pi(Phenyl)	pi*(NHC)

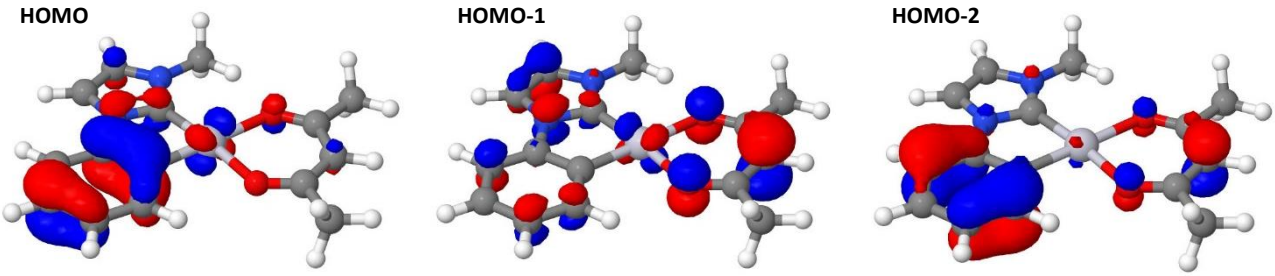


Abb. 25: **S_0-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **1** im elektronischen Grundzustand. HOMO (links), HOMO-1 (mittig), HOMO-2 (rechts).

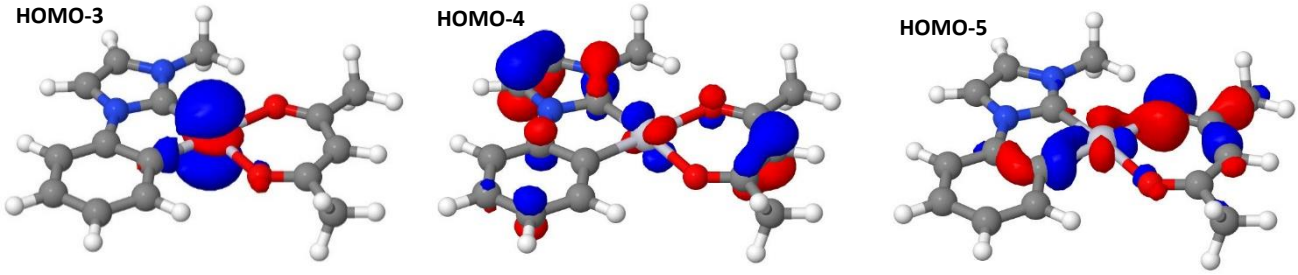


Abb. 26: **S_0-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **1** im elektronischen Grundzustand. HOMO-3 (links), HOMO-4 (mittig), HOMO-5 (rechts).

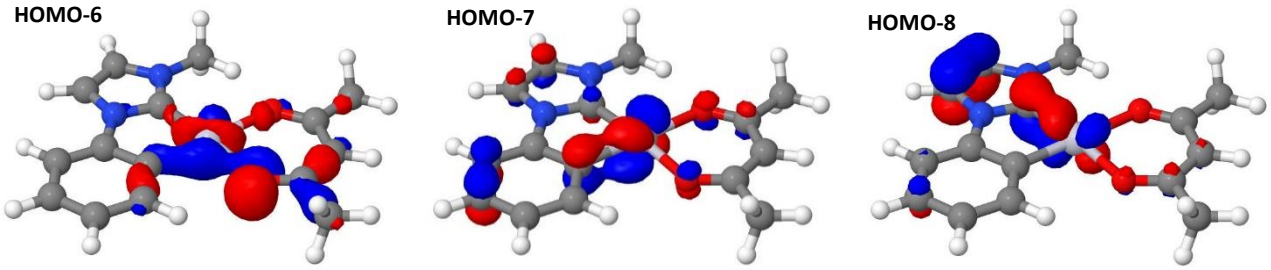


Abb. 27: **S_0-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **1** im elektronischen Grundzustand. HOMO-6 (links), HOMO-7 (mittig), HOMO-8 (rechts).

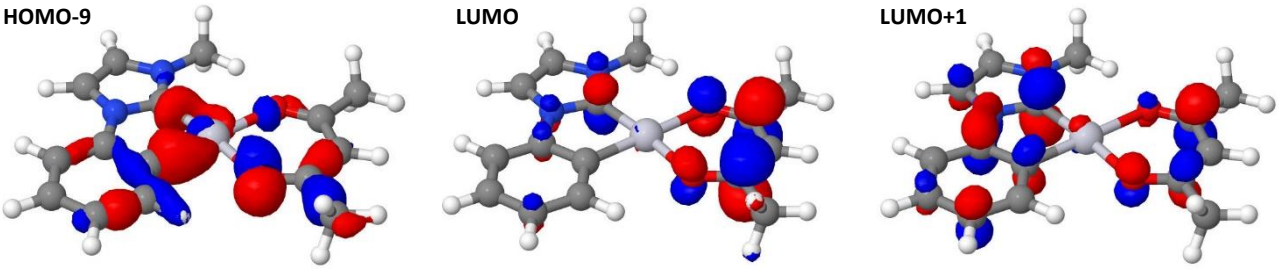


Abb. 28: **S_0-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **1** im elektronischen Grundzustand. HOMO-9 (links), LUMO (mittig), LUMO+1 (rechts).

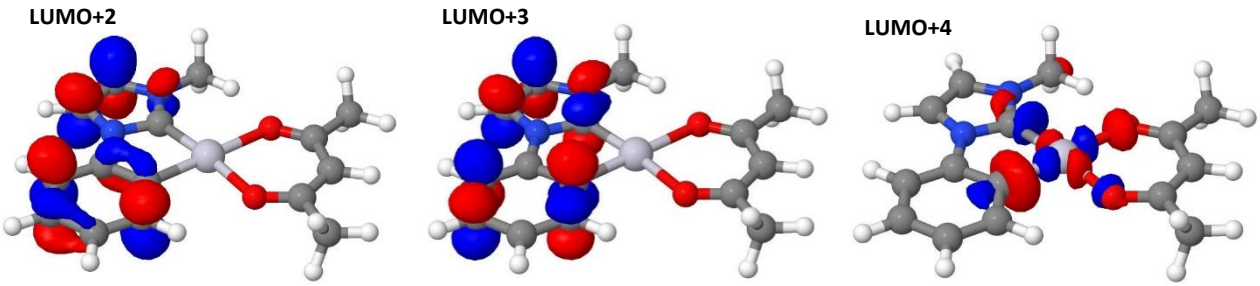


Abb. 29: **S_0-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **1** im elektronischen Grundzustand. LUMO+2 (links), LUMO+3 (mittig), LUMO+4 (rechts).

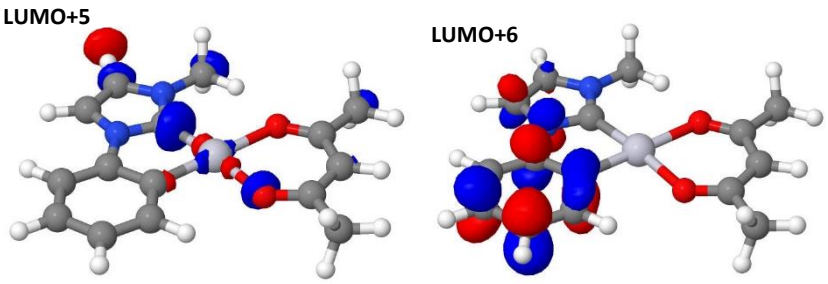


Abb. 30: **S_0-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **1** im elektronischen Grundzustand. LUMO+5 (links), LUMO+6 (mittig).

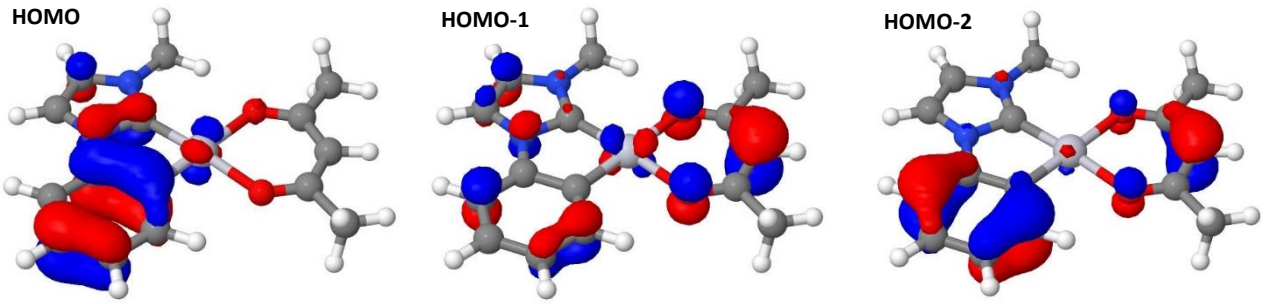


Abb. 31: **S_1-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **1** im ersten angeregten Singulett-Zustand. HOMO (links), HOMO-1 (mittig), HOMO-2 (rechts).

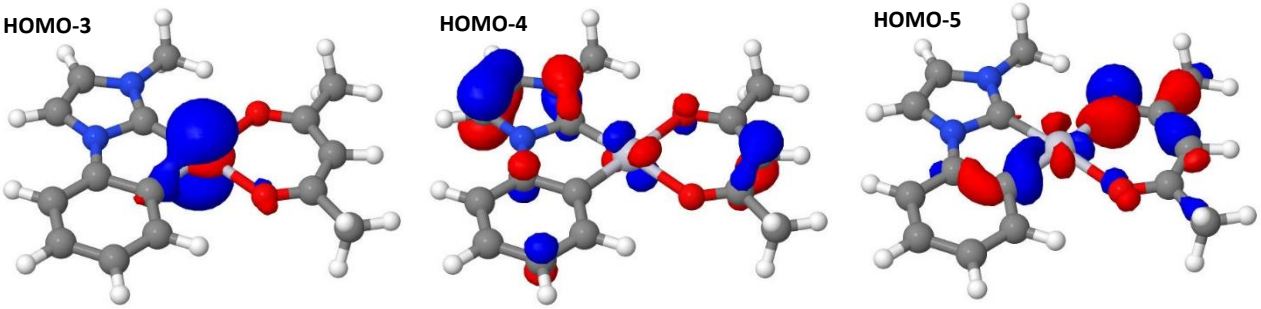


Abb. 32: **S_1-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **1** im ersten angeregten Singulett-Zustand. HOMO-3 (links), HOMO-4 (mittig), HOMO-5 (rechts).

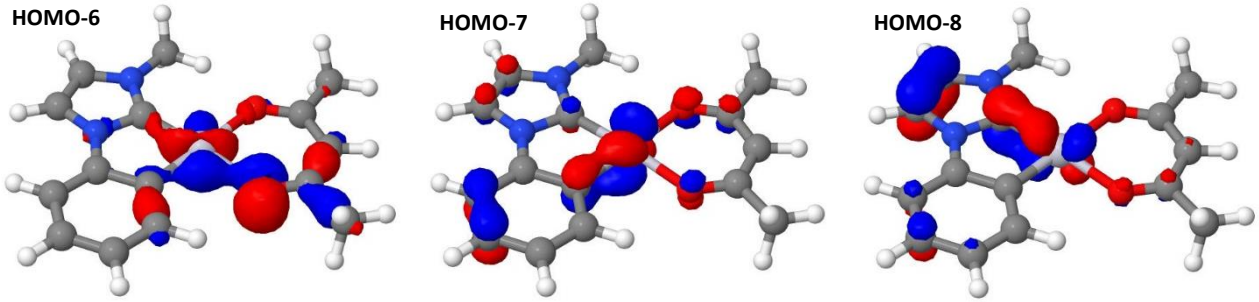


Abb. 33: **S_1-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **1** im ersten angeregten Singulett-Zustand. HOMO-6 (links), HOMO-7 (mittig), HOMO-8 (rechts).

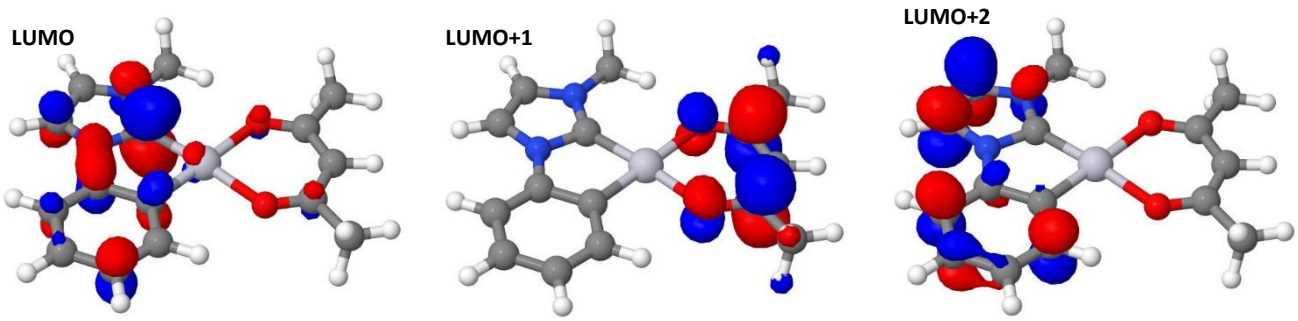


Abb. 34: **S_1-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **1** im ersten angeregten Singulett-Zustand. LUMO (links), LUMO+1 (mittig), LUMO+2 (rechts).

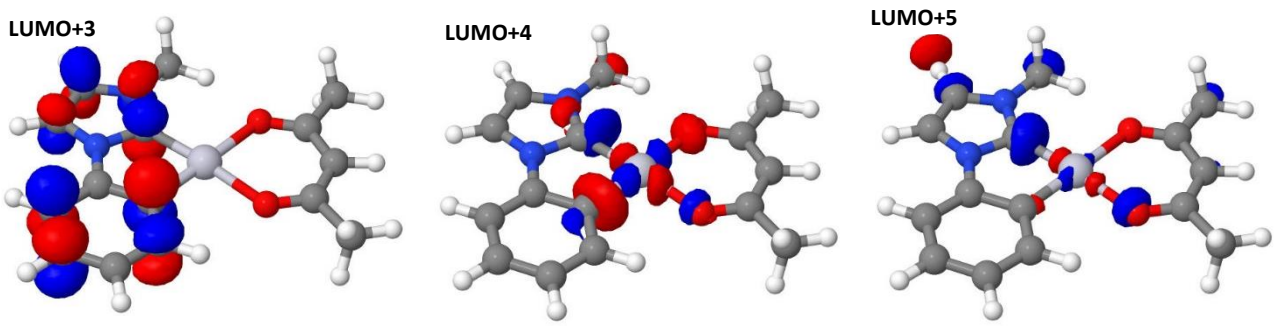


Abb. 35: **S_1-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **1** im ersten angeregten Singulett-Zustand. LUMO+3 (links), LUMO+4 (mittig), LUMO+5 (rechts).

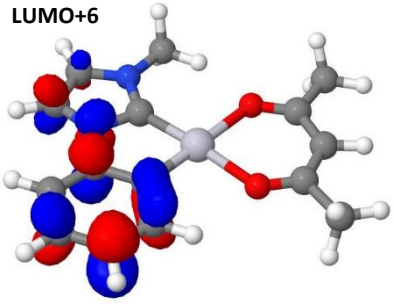


Abb. 36: **S_1-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **1** im ersten angeregten Singulett-Zustand. LUMO+6 (links).

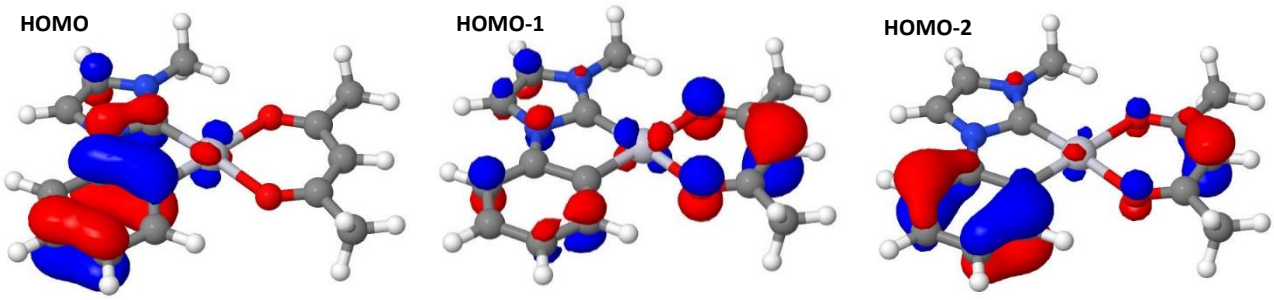


Abb. 37: **T_1-Zustand (planar)**. Molekülorbitale von Komplex **1** im planaren Triplett-Zustand. HOMO (links), HOMO-1 (mittig), HOMO-2 (rechts).

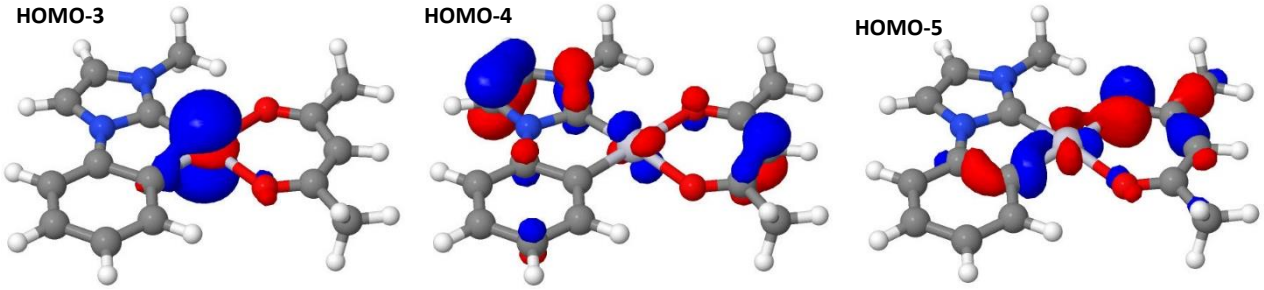


Abb. 38: **T_1-Zustand (planar)**. Molekülorbitale von Komplex **1** im planaren Triplett-Zustand. HOMO-3 (links), HOMO-4 (mittig), HOMO-5 (rechts).

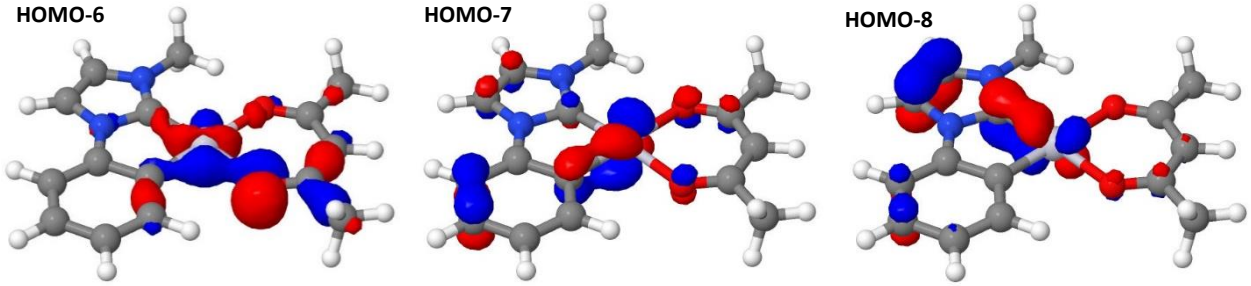


Abb. 39: **T_1-Zustand (planar)**. Molekülorbitale von Komplex **1** im planaren Triplett-Zustand. HOMO-6 (links), HOMO-7 (mittig), HOMO-8 (rechts).

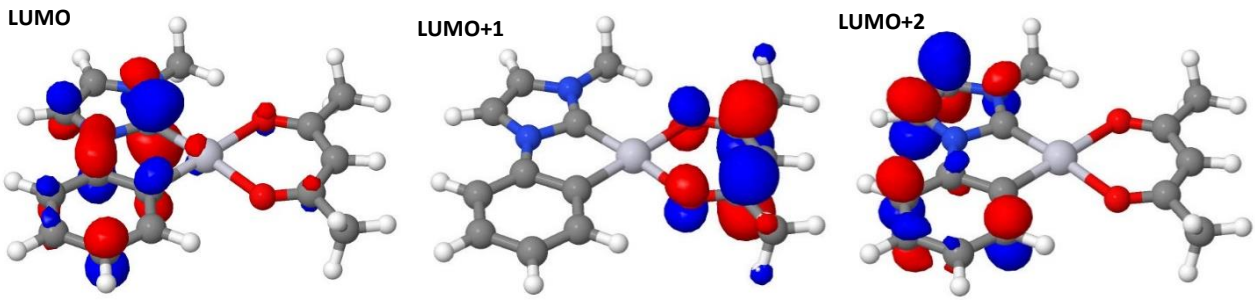


Abb. 40: **T_1-Zustand (planar)**. Molekülorbitale von Komplex **1** im planaren Triplett-Zustand. LUMO (links), LUMO+1 (mittig), LUMO+2 (rechts).

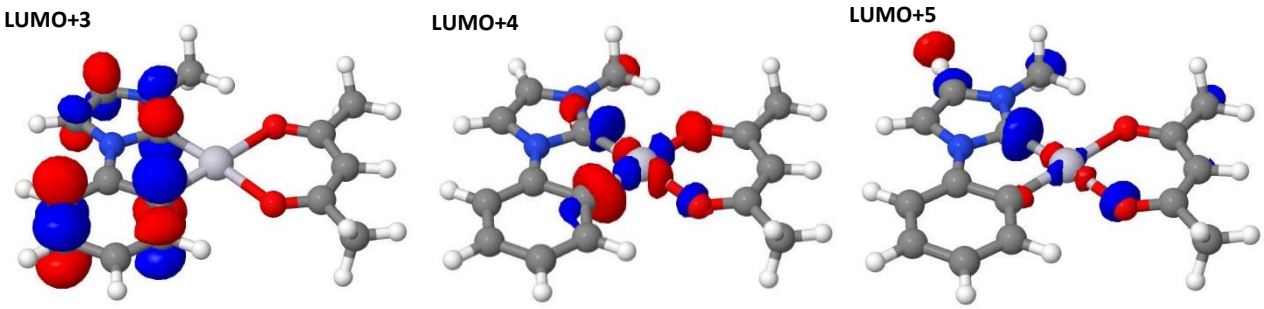


Abb. 41: **T_1-Zustand (planar)**. Molekülorbitale von Komplex **1** im planaren Triplett-Zustand. LUMO+3 (links), LUMO+4 (mittig), LUMO+5 (rechts).

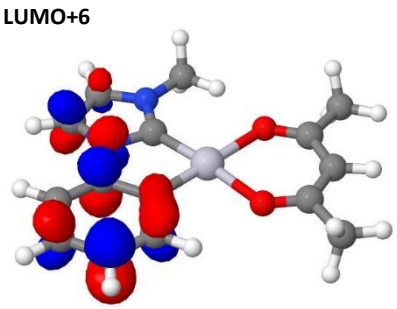


Abb. 42: **T_1-Zustand (planar)**. Molekülorbitale von Komplex **1** im planaren Triplett-Zustand. LUMO+6 (links).

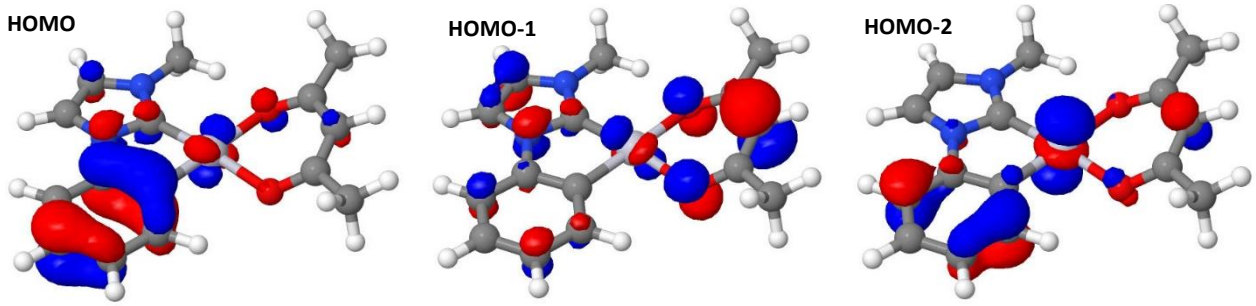


Abb. 43: **T_1-Zustand (abgeknickt)**. Molekülorbitale von Komplex **1** im abgeknickten Triplett-Zustand. HOMO (links), HOMO-1 (mittig), HOMO-2 (rechts).

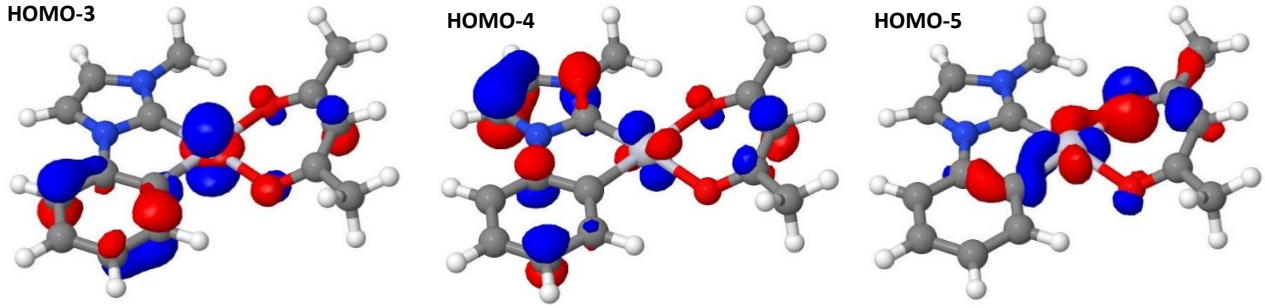


Abb. 44: **T_1-Zustand (abgeknickt)**. Molekülorbitale von Komplex **1** im abgeknickten Triplett-Zustand. HOMO-3 (links), HOMO-4 (mittig), HOMO-5 (rechts).

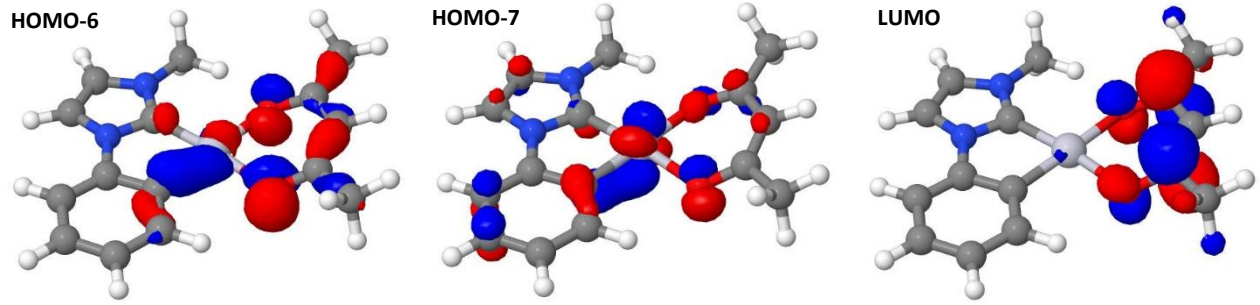


Abb. 45: **T_1-Zustand (abgeknickt)**. Molekülorbitale von Komplex **1** im abgeknickten Triplett-Zustand. HOMO-6 (links), HOMO-7 (mittig), LUMO (rechts).

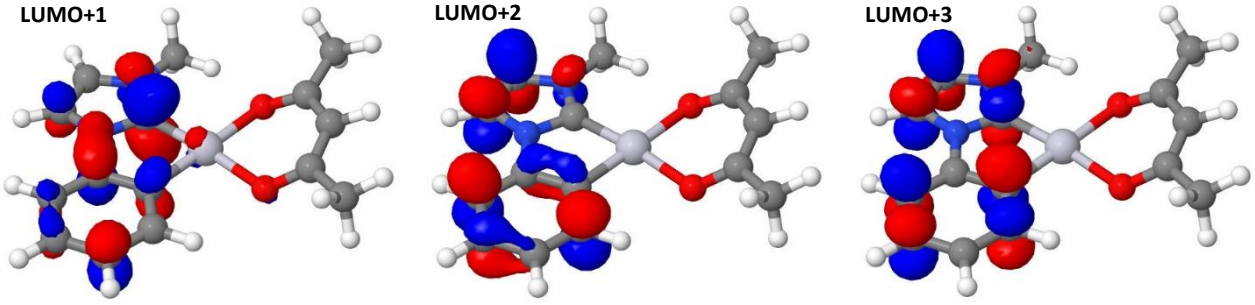


Abb. 46: **T_1-Zustand (abgeknickt)**. Molekülorbitale von Komplex **1** im abgeknickten Triplett-Zustand. LUMO+1 (links), LUMO+2 (mittig), LUMO+3 (rechts).

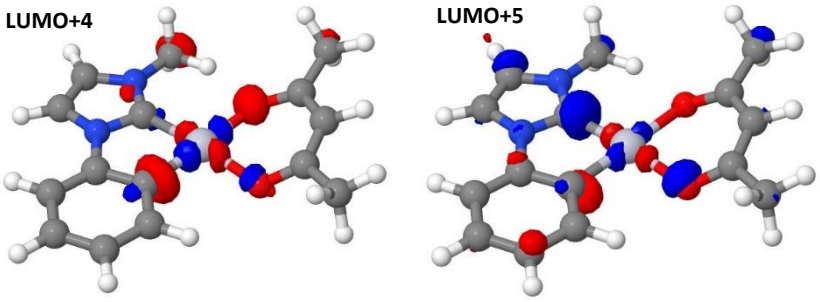


Abb. 47: **T_1-Zustand (abgeknickt)**. Molekülorbitale von Komplex **1** im abgeknickten Triplett-Zustand. LUMO+4 (links), LUMO+5 (mittig).

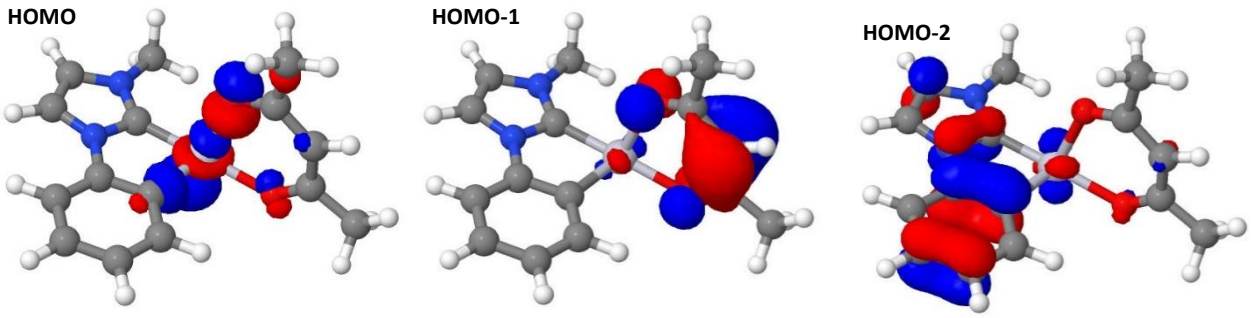


Abb. 48: **T_1-Zustand (verdrillt)**. Molekülorbitale von Komplex **1** im verdrillten Triplett-Zustand. HOMO (links), HOMO-1 (mittig), HOMO-2 (rechts).

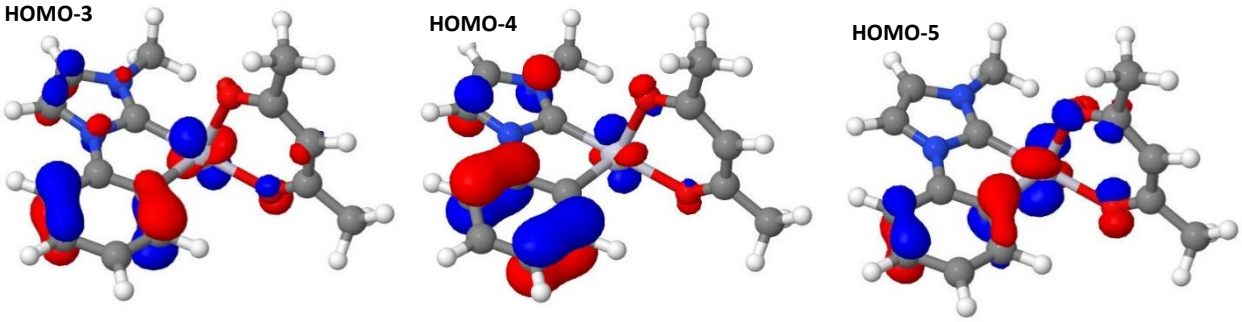


Abb. 49: **T_1-Zustand (verdrillt)**. Molekülorbitale von Komplex **1** im verdrillten Triplett-Zustand. HOMO-3 (links), HOMO-4 (mittig), HOMO-5 (rechts).

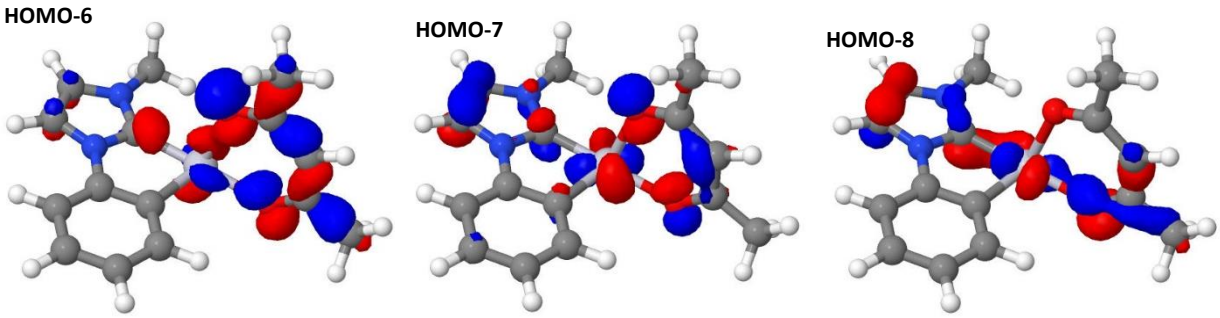


Abb. 50: **T_1-Zustand (verdrillt)**. Molekülorbitale von Komplex **1** im verdrillten Triplett-Zustand. HOMO-6 (links), HOMO-7 (mittig), HOMO-8 (rechts).

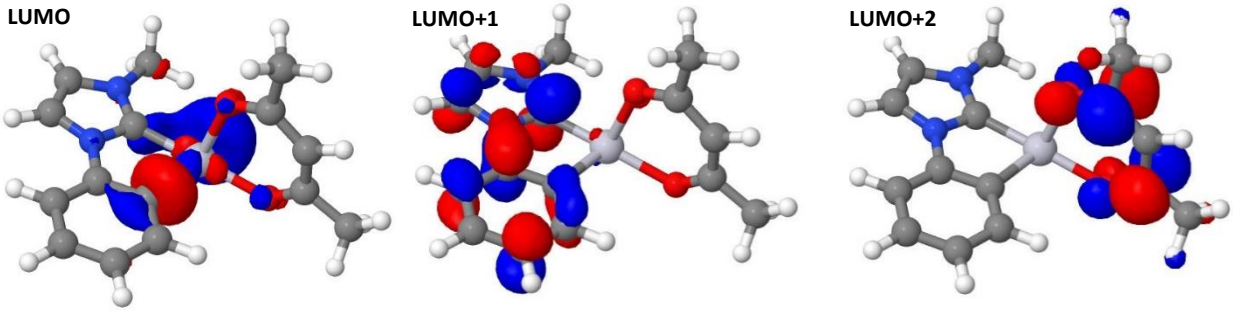


Abb. 51: **T_1-Zustand (verdrillt)**. Molekülorbitale von Komplex **1** im verdrillten Triplett-Zustand. LUMO (links), LUMO+1 (mittig), LUMO+2 (rechts).

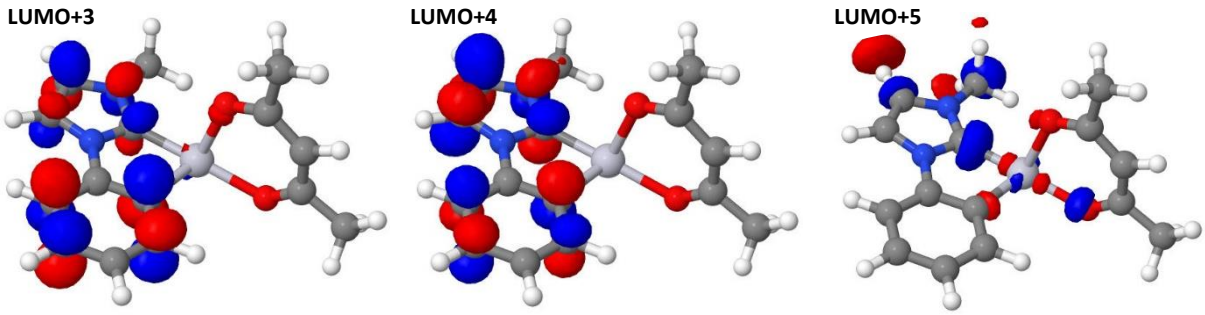


Abb. 52: **T_1-Zustand (verdrillt)**. Molekülorbitale von Komplex **1** im verdrillten Triplett-Zustand. LUMO+3 (links), LUMO+4 (mittig), LUMO+5 (rechts).

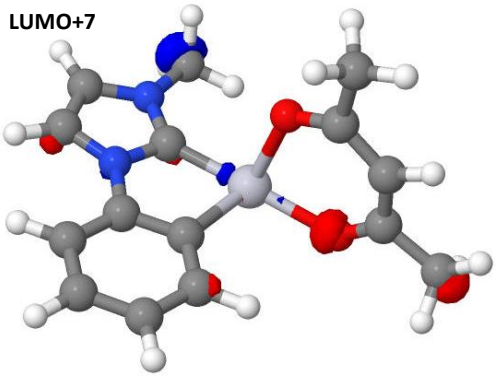


Abb. 53: **T_1-Zustand (verdrillt)**. Molekülorbitale von Komplex **1** im verdrillten Triplett-Zustand. LUMO+7 (links).

Tabelle 28: **S_0-Zustand**. Zusammenfassung der Ergebnisse aus der DFTMRCI-Rechnung zu den Singulett-Zuständen des elektronischen Grundzustandes von Komplex **2**.

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Oszillatorstärke	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
					von	nach	von	nach
S0	0,00							
S1	3,82	324	0,11995	0,43	HOMO	LUMO	d-pi(phenyl)	pi*(acac)
				0,33	HOMO-1	LUMO	d-pi(acac)	pi*(acac)
S2	3,90	318	0,01747	0,58	HOMO	LUMO+1	d-pi(phenyl)	pi*(NHC)
S3	4,22	294	0,27528	0,24	HOMO-1	LUMO	d-pi(acac)	pi*(acac)
				0,20	HOMO	LUMO	d-pi(phenyl)	pi*(acac)
				0,14	HOMO	LUMO+1	d-pi(phenyl)	pi*(NHC)
S4	4,29	289	0,02070	0,54	HOMO-7	LUMO	d	pi*(acac)
S5	4,37	284	0,15044	0,59	HOMO-1	LUMO+1	d-pi(acac)	pi*(NHC)
S6	4,43	280	0,04130	0,60	HOMO-7	LUMO+1	d	pi*(NHC)
S7	4,45	278	0,00572	0,28	HOMO	LUMO+8	d-pi(phenyl)	d*
				0,14	HOMO	LUMO+9	d-pi(phenyl)	d*
S8	4,66	266	0,00245	0,48	HOMO-9	LUMO	d-pi(acac)	pi*(acac)
				0,19	HOMO-4	LUMO	pi(mes2)	pi*(acac)
S9	4,69	264	0,11289	0,29	HOMO	LUMO+3	d-pi(phenyl)	pi*(NHC)
				0,11	HOMO-2	LUMO	pi(mes1)	pi*(acac)
				0,10	HOMO-5	LUMO+1	pi(phenyl)-pi(mes2)	pi*(NHC)
S10	4,72	263	0,02652	0,13	HOMO-7	LUMO+8	d	d*
				0,12	HOMO-2	LUMO	pi(mes1)	pi*(acac)
S11	4,73	262	0,01788	0,15	HOMO-3	LUMO	pi(mes1)	pi*(acac)
				0,15	HOMO-7	LUMO+8	d	d*
S12	4,77	260	0,07874	0,25	HOMO-2	LUMO	pi(mes1)	pi*(acac)
				0,16	HOMO-3	LUMO	pi(mes1)	pi*(acac)
S13	4,84	256	0,00076	0,23	HOMO-1	LUMO+8	d-pi(acac)	d*
				0,12	HOMO-1	LUMO+9	d-pi(acac)	d*

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Oszillatorstärke	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
					von	nach	von	nach
S14	4,88	254	0,01770	0,15	HOMO-6	LUMO+2	pi(mes2)	pi*(mes2)
				0,12	HOMO-4	LUMO	pi(mes2)	pi*(acac)
				0,12	HOMO-4	LUMO+5	pi(mes2)	pi*(mes2)
				0,10	HOMO-10	LUMO	d	pi*(acac)
S15	4,91	253	0,01727	0,17	HOMO-6	LUMO+2	pi(mes2)	pi*(mes2)
				0,16	HOMO-4	LUMO+5	pi(mes2)	pi*(mes2)
S16	5,02	247	0,02066	0,27	HOMO-5	LUMO	pi(phenyl)-pi(mes2)	pi*(acac)
				0,24	HOMO-8	LUMO	d-pi(MIM)-pi(acac)	pi*(acac)
S17	5,23	237	0,05320	0,39	HOMO-10	LUMO	d	pi*(acac)
				0,13	HOMO-4	LUMO	pi(mes2)	pi*(acac)
S18	5,24	237	0,00274	0,64	HOMO-6	LUMO	pi(mes2)	pi*(acac)
S19	5,28	235	0,38175	0,25	HOMO-8	LUMO	d-pi(MIM)-pi(acac)	pi*(acac)
S20	5,32	233	0,00962	0,34	HOMO-3	LUMO	pi(mes1)	pi*(acac)
				0,18	HOMO-3	LUMO+4	pi(mes1)	pi*(mes1)
				0,15	HOMO-2	LUMO+6	pi(mes1)	pi*(mes1)

Tabelle 29: **S_0-Zustand**. Zusammenfassung der Ergebnisse aus der DFTMRCI-Rechnung zu den Triplett-Zuständen des elektronischen Grundzustandes von Komplex **2.**

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
T1	3,08	402	0,49	HOMO-1	LUMO	d-pi(acac)	pi*(acac)
			0,13	HOMO	LUMO	d-pi(phenyl)	pi*(acac)
T2	3,50	355	0,66	HOMO	LUMO+1	d-pi(phenyl)	pi*(NHC)
T3	3,99	311	0,24	HOMO	LUMO	d-pi(phenyl)	pi*(acac)
			0,15	HOMO-2	LUMO+4	pi(mes1)	pi*(mes1)
			0,13	HOMO-2	LUMO	pi(mes1)	pi*(acac)
T4	4,00	310	0,47	HOMO-1	LUMO+1	d-pi(acac)	pi*(NHC)
T5	4,03	308	0,24	HOMO	LUMO	d-pi(phenyl)	pi*(acac)
			0,15	HOMO-2	LUMO	pi(mes1)	pi*(acac)
			0,14	HOMO-2	LUMO+4	pi(mes1)	pi*(mes1)
T6	4,11	302	0,30	HOMO-7	LUMO+1	d	pi*(NHC)
			0,11	HOMO	LUMO+8	d-pi(phenyl)	d*
T7	4,11	302	0,48	HOMO-4	LUMO+2	pi(mes2)	pi*(mes2)
			0,19	HOMO-6	LUMO+5	pi(mes2)	pi*(mes2)
T8	4,18	296	0,20	HOMO-7	LUMO+1	d	pi*(NHC)
			0,16	HOMO	LUMO+8	d-pi(phenyl)	d*
T9	4,26	291	0,21	HOMO	LUMO+3	d-pi(phenyl)	pi*(NHC)
			0,13	HOMO-5	LUMO+3	pi(phenyl)-pi(mes2)	pi*(NHC)
T10	4,29	289	0,19	HOMO-7	LUMO	d	pi*(acac)
			0,17	HOMO	LUMO+3	d-pi(phenyl)	pi*(NHC)
T11	4,32	287	0,24	HOMO-7	LUMO	d	pi*(acac)
			0,16	HOMO-7	LUMO+1	d	pi*(NHC)
T12	4,39	282	0,30	HOMO-7	LUMO+8	d	d*
			0,17	HOMO-7	LUMO+9	d	d*
T13	4,52	275	0,29	HOMO-3	LUMO	pi(mes1)	pi*(acac)
			0,23	HOMO-3	LUMO+4	pi(mes1)	pi*(mes1)
			0,16	HOMO-2	LUMO+6	pi(mes1)	pi*(mes1)

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
T14	4,53	274	0,12	HOMO-1	LUMO+8	d-pi(acac)	d*
T15	4,54	273	0,10	HOMO-1	LUMO+3	d-pi(acac)	pi*(NHC)
T16	4,56	272	0,53	HOMO-9	LUMO	d-pi(phenyl)	pi*(acac)
			0,12	HOMO-4	LUMO	pi(mes2)	pi*(acac)
T17	4,59	271	0,46	HOMO-3	LUMO+6	pi(mes1)	pi*(mes1)
			0,13	HOMO-2	LUMO	pi(mes1)	pi*(acac)
T18	4,63	268	0,31	HOMO-6	LUMO+5	pi(mes2)	pi*(mes2)
			0,17	HOMO-4	LUMO+2	pi(mes2)	pi*(mes2)
T19	4,64	268	0,26	HOMO-6	LUMO+2	pi(mes2)	pi*(mes2)
			0,23	HOMO-4	LUMO+5	pi(mes2)	pi*(mes2)
T20	4,72	263	0,33	HOMO-8	LUMO	d-pi(acac)	pi*(acac)

Tabelle 30: **S_1-Zustand.** Zusammenfassung der Ergebnisse aus der DFTMRCI-Rechnung zu den Singulett-Zuständen des ersten angeregten Singulett-Zustandes von Komplex **2.**

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Oszillatorstärke	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
					von	nach	von	nach
S0	0,57							
S1	3,58	347	0,00780	0,73	HOMO	LUMO	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
S2	4,09	303	0,02116	0,49	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	pi*(NHC)
S3	4,19	296	0,08302	0,49	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	pi*(NHC)
S4	4,31	288	0,21634	0,46	HOMO	LUMO+1	d, pi(NHC)	pi*(acac)
				0,15	HOMO-1	LUMO+1	pi(acac)	pi*(acac)
S5	4,71	263	0,16100	0,50	HOMO-1	LUMO+1	pi(acac)	pi*(acac)
				0,15	HOMO	LUMO+1	d, pi(NHC)	pi*(acac)
S6	4,83	257	0,00751	0,32	HOMO	LUMO+3	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
S7	4,88	254	0,02469	0,38	HOMO-8	LUMO+1	d, pi(NHC), pi(acac)	pi*(acac)
				0,14	HOMO-7	LUMO+1	d	pi*(acac)
				0,10	HOMO-6	LUMO+1	pi(mes2)	pi*(acac)
S8	4,99	249	0,06701	0,10	HOMO	LUMO+9	d, pi(NHC)	d*
S9	5,06	245	0,08118	0,36	HOMO-11	LUMO	d	pi*(NHC)
S10	5,13	242	0,02049	0,30	HOMO-10	LUMO+1	d	pi*(acac)
				0,15	HOMO-11	LUMO	d	pi*(NHC)
S11	5,23	237	0,00660	0,31	HOMO-5	LUMO+1	pi(mes2)	pi*(acac)
S12	5,27	235	0,12612	0,34	HOMO-9	LUMO	pi(acac)	pi*(NHC)
				0,12	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	pi*(NHC)
S13	5,32	233	0,05500	0,35	HOMO-2	LUMO+1	pi(mes1)	pi*(acac)
S14	5,37	231	0,04887	0,11	HOMO-3	LUMO+1	pi(mes2)	pi*(acac)
S15	5,39	230	0,02370	0,17	HOMO-3	LUMO+4	pi(mes2)	pi*(mes2)
				0,14	HOMO-6	LUMO+2	pi(mes2)	pi*(mes2)
S16	5,43	229	0,09951	0,12	HOMO-2	LUMO+1	pi(mes1)	pi*(acac)
S17	5,43	229	0,05134	0,11	HOMO-3	LUMO+1	pi(mes2)	pi*(acac)
S18	5,53	224	0,14127	0,07	HOMO-1	LUMO+3	pi(acac)	pi*(NHC)

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Oszillatorstärke	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
					von	nach	von	nach
S19	5,63	220	0,09735	0,15	HOMO-9	LUMO+1	pi(acac)	pi*(acac)
S20	5,69	218	0,10525	0,21	HOMO-10	LUMO	d	pi*(NHC)
				0,20	HOMO-3	LUMO	pi(mes2)	pi*(NHC)

Tabelle 31: **S_1-Zustand.** Zusammenfassung der Ergebnisse aus der DFTMRCI-Rechnung zu den Triplett-Zuständen des ersten angeregten Singulett-Zustandes von Komplex **2.**

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
T1	3,24	382	0,76	HOMO	LUMO	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
T2	3,62	342	0,44	HOMO-1	LUMO+1	pi(acac)	pi*(acac)
			0,13	HOMO	LUMO+1	d, pi(NHC)	pi*(acac)
T3	3,84	323	0,26	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	pi*(NHC)
			0,16	HOMO-7	LUMO	d	pi*(NHC)
			0,12	HOMO-8	LUMO	d, pi(NHC), pi(acac)	pi*(NHC)
T4	3,88	320	0,27	HOMO-7	LUMO	d	pi*(NHC)
			0,19	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	pi*(NHC)
			0,11	HOMO-6	LUMO	pi(mes2)	pi*(NHC)
T5	4,29	288	0,18	HOMO	LUMO+1	d, pi(NHC)	pi*(acac)
			0,13	HOMO	LUMO+7	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
T6	4,45	278	0,26	HOMO	LUMO+1	d, pi(NHC)	pi*(acac)
			0,11	HOMO	LUMO+3	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
T7	4,52	274	0,26	HOMO-2	LUMO+1	pi(mes1)	pi*(acac)
			0,13	HOMO-2	LUMO+5	pi(mes1)	pi*(mes1)
T8	4,62	268	0,21	HOMO-3	LUMO+2	pi(mes2)	pi*(mes2)
			0,15	HOMO	LUMO+7	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
T9	4,63	267	0,19	HOMO-3	LUMO+2	pi(mes2)	pi*(mes2)
			0,14	HOMO	LUMO+7	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
T10	4,75	261	0,21	HOMO	LUMO+3	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,10	HOMO	LUMO+9	d, pi(NHC)	d*
T11	4,85	255	0,41	HOMO-7	LUMO+1	d	pi*(acac)
			0,10	HOMO-6	LUMO+1	pi(mes2)	pi*(acac)
T12	4,94	251	0,33	HOMO-10	LUMO	d	pi*(NHC)
			0,11	HOMO-9	LUMO+1	pi(acac)	pi*(acac)

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
T13	4,98	249	0,12	HOMO-9	LUMO+1	pi(acac)	pi*(acac)
			0,11	HOMO-10	LUMO	d	pi*(NHC)
			0,10	HOMO-1	LUMO+3	pi(acac)	pi*(NHC)
T14	5,02	247	0,13	HOMO-4	LUMO+1	pi(mes1)	pi*(acac)
			0,11	HOMO-1	LUMO+3	pi(acac)	pi*(NHC)
T15	5,03	246	0,15	HOMO-4	LUMO+1	pi(mes1)	pi*(acac)
T16	5,1	243	0,10	HOMO-8	LUMO	d, pi(NHC), pi(acac)	pi*(NHC)
T17	5,12	242	0,14	HOMO-8	LUMO	d, pi(NHC), pi(acac)	pi*(NHC)
T18	5,14	241	0,21	HOMO-4	LUMO+5	pi(mes1)	pi*(mes1)
			0,21	HOMO-4	LUMO+6	pi(mes1)	pi*(mes1)
T19	5,26	236	0,24	HOMO-3	LUMO+4	pi(mes2)	pi*(mes2)
			0,22	HOMO-5	LUMO+2	pi(mes2)	pi*(mes2)
T20	5,17	240	0,20	HOMO-5	LUMO+4	pi(mes2)	pi*(mes2)
			0,17	HOMO-6	LUMO+4	pi(mes2)	pi*(mes2)

Tabelle 32: **T_1-Zustand (planar).** Zusammenfassung der Ergebnisse aus der DFTMRCI-Rechnung zu den Singulett-Zuständen des planaren Triplett-Zustandes von Komplex **2.**

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
S0	0,44						
S1	3,68	298	0,69	HOMO	LUMO	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
S2	4,16	298	0,52	HOMO	LUMO+1	d, pi(NHC)	pi*(acac)
			0,10	HOMO-1	LUMO+1	pi(acac)	pi*(acac)
S3	4,52	274	0,51	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	pi*(NHC)
S4	4,52	274	0,54	HOMO-1	LUMO+1	pi(acac)	pi*(acac)
S5	4,57	271	0,70	HOMO-7	LUMO	d	pi*(NHC)
S6	4,75	261	0,26	HOMO	LUMO+8	d, pi(NHC)	d*
			0,19	HOMO	LUMO+9	d, pi(NHC)	d*
S7	4,81	258	0,30	HOMO	LUMO+3	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,14	HOMO-6	LUMO	pi(NHC), pi(mes2)	pi*(NHC)
S8	4,86	255	0,47	HOMO-7	LUMO+1	d	pi*(acac)
			0,12	HOMO-2	LUMO+1	pi(mes1)	pi*(acac)
S9	5,06	245	0,36	HOMO-9	LUMO+1	pi(acac)	pi*(acac)
			0,19	HOMO-3	LUMO+1	pi(mes1)	pi*(acac)
			0,10	HOMO-9	LUMO	pi(acac)	pi*(NHC)
S10	5,13	241	0,21	HOMO-4	LUMO+1	pi(mes2)	pi*(acac)
			0,14	HOMO-2	LUMO+1	pi(mes1)	pi*(acac)
			0,12	HOMO-2	LUMO+6	pi(mes1)	pi*(mes1)
S11	5,17	239	0,29	HOMO-2	LUMO+1	pi(mes1)	pi*(acac)
			0,11	HOMO-7	LUMO+1	d	pi*(acac)
			0,10	HOMO-3	LUMO+1	pi(mes1)	pi*(acac)
S12	5,27	235	0,19	HOMO	LUMO+3	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,17	HOMO-6	LUMO	pi(NHC), pi(mes2)	pi*(NHC)

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
S13	5,29	234	0,22	HOMO-5	LUMO+2	pi(mes2)	pi*(mes2)
			0,17	HOMO-4	LUMO+5	pi(mes2)	pi*(mes2)
			0,11	HOMO-6	LUMO+2	pi(NHC), pi(mes2)	pi*(mes2)
S14	5,33	232	0,13	HOMO-4	LUMO+1	pi(mes2)	pi*(acac)
S15	5,35	231	0,21	HOMO-7	LUMO+8	d	d*
			0,16	HOMO-7	LUMO+9	d	d*
S16	5,41	229	0,19	HOMO-1	LUMO+8	pi(acac)	d*
			0,14	HOMO-1	LUMO+9	pi(acac)	d*
S17	5,46	227	0,36	HOMO-8	LUMO	d, pi(NHC), pi(acac)	pi*(NHC)
S18	5,48	226	0,22	HOMO-10	LUMO	d	pi*(NHC)
			0,11	HOMO-6	LUMO+1	pi(NHC), pi(mes2)	pi*(acac)
S19	5,48	226	0,22	HOMO-10	LUMO	d	pi*(NHC)
			0,13	HOMO-6	LUMO+1	pi(NHC), pi(mes2)	pi*(acac)
S20	5,63	220	0,35	HOMO-8	LUMO+1	d, pi(NHC), pi(acac)	pi*(acac)
			0,10	HOMO-6	LUMO+1	pi(NHC), pi(mes2)	pi*(acac)

Tabelle 33: **T_1-Zustand (planar).** Zusammenfassung der Ergebnisse aus der DFTMRCI-Rechnung zu den Triplett-Zuständen des planaren Triplett-Zustandes von Komplex **2.**

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
T1	3,15	393	0,71	HOMO	LUMO	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,11	HOMO	LUMO+1	d, pi(NHC)	pi*(acac)
T2	3,53	351	0,48	HOMO-1	LUMO+1	pi(acac)	pi*(acac)
T3	4,09	303	0,48	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	pi*(NHC)
T4	4,20	295	0,52	HOMO	LUMO+1	d, pi(NHC)	pi*(acac)
T5	4,33	286	0,61	HOMO-7	LUMO	d	pi*(NHC)
T6	4,40	281	0,25	HOMO-2	LUMO+1	pi(mes1)	pi*(acac)
			0,23	HOMO-2	LUMO+4	pi(mes1)	pi*(mes1)
			0,10	HOMO-3	LUMO+6	pi(mes1)	pi*(mes1)
T7	4,41	281	0,21	HOMO	LUMO+3	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,17	HOMO-6	LUMO	pi(NHC), pi(mes2)	pi*(NHC)
			0,14	HOMO-8	LUMO	d, pi(NHC), pi(acac)	pi*(NHC)
T8	4,52	274	0,24	HOMO	LUMO+8	d, pi(NHC)	d*
			0,17	HOMO	LUMO+9	d, pi(NHC)	d*
T9	4,53	274	0,44	HOMO-4	LUMO+2	pi(mes2)	pi*(mes2)
			0,15	HOMO-5	LUMO+5	pi(mes2)	pi*(mes2)
T10	4,62	268	0,25	HOMO	LUMO+3	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,19	HOMO	LUMO+7	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
T11	4,85	256	0,19	HOMO	LUMO+7	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,12	HOMO-1	LUMO+3	pi(acac)	pi*(NHC)
			0,11	HOMO-8	LUMO+3	d, pi(NHC), pi(acac)	pi*(NHC)
T12	4,85	255	0,37	HOMO-7	LUMO+1	d	pi*(acac)
T13	4,92	252	0,25	HOMO-3	LUMO+1	pi(mes1)	pi*(acac)
			0,18	HOMO-3	LUMO+4	pi(mes1)	pi*(mes1)
			0,14	HOMO-2	LUMO+6	pi(mes1)	pi*(mes1)

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
T14	4,97	249	0,40	HOMO-9	LUMO+1	pi(acac)	pi*(acac)
			0,14	HOMO-4	LUMO+1	pi(mes2)	pi*(acac)
			0,10	HOMO-9	LUMO	pi(acac)	pi*(NHC)
T15	5,00	248	0,26	HOMO-7	LUMO+8	d	d*
			0,21	HOMO-7	LUMO+9	d	d*
T16	5,02	247	0,26	HOMO-3	LUMO+6	pi(mes1)	pi*(mes1)
T17	5,03	246	0,24	HOMO-4	LUMO+2	pi(mes2)	pi*(mes2)
			0,22	HOMO-5	LUMO+5	pi(mes2)	pi*(mes2)
			0,11	HOMO-6	LUMO+5	pi(NHC), pi(mes2)	pi*(mes2)
T18	5,04	246	0,11	HOMO-1	LUMO+3	pi(acac)	pi*(NHC)
T19	5,05	245	0,16	HOMO-5	LUMO+2	pi(mes2)	pi*(mes2)
			0,15	HOMO-4	LUMO+5	pi(mes2)	pi*(mes2)
			0,15	HOMO-3	LUMO+6	pi(mes1)	pi*(mes1)
T20	5,12	242	0,17	HOMO-1	LUMO+8	pi(acac)	d*
			0,13	HOMO-1	LUMO+9	pi(acac)	d*

Tabelle 34: **T_1-Zustand (abgeknickt).** Zusammenfassung der Ergebnisse aus der DFTMRCI-Rechnung zu den Singulett-Zuständen des abgeknickten Triplett-Zustandes von Komplex **2.**

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
S0	0,35						
S1	3,50	354	0,42	HOMO	LUMO	d, pi(NHC)	pi*(acac)
			0,34	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	pi*(acac)
S2	3,87	320	0,37	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	pi*(acac)
			0,28	HOMO	LUMO	d, pi(NHC)	pi*(acac)
S3	3,96	313	0,37	HOMO-4	LUMO	d, pi(mes1)	pi*(acac)
			0,23	HOMO-5	LUMO	d, pi(mes1)	pi*(acac)
S4	4,24	292	0,59	HOMO	LUMO+1	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,11	HOMO-1	LUMO+1	pi(acac)	pi*(NHC)
S5	4,37	284	0,60	HOMO-2	LUMO	pi(NHC), pi(mes1)	pi*(acac)
S6	4,52	274	0,21	HOMO-9	LUMO	d	pi*(acac)
			0,13	HOMO-1	LUMO+1	pi(acac)	pi*(NHC)
S7	4,57	271	0,27	HOMO-4	LUMO+1	d, pi(mes1)	pi*(NHC)
			0,17	HOMO-5	LUMO+1	d, pi(mes1)	pi*(NHC)
			0,13	HOMO-9	LUMO	d	pi*(acac)
S8	4,63	268	0,21	HOMO-1	LUMO+1	pi(acac)	pi*(NHC)
			0,10	HOMO-2	LUMO+1	pi(NHC), pi(mes1)	pi*(NHC)
S9	4,67	265	0,32	HOMO-3	LUMO	pi(mes1)	pi*(acac)
			0,19	HOMO-4	LUMO	d, pi(mes1)	pi*(acac)
S10	4,69	264	0,30	HOMO-10	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(acac)
			0,16	HOMO-6	LUMO	pi(mes2)	pi*(acac)
S11	4,69	264	0,39	HOMO-6	LUMO	pi(mes2)	pi*(acac)
			0,18	HOMO-10	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(acac)

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
S12	4,84	256	0,26	HOMO	LUMO+8	d, pi(NHC)	d*
			0,11	HOMO	LUMO+9	d, pi(NHC)	d*
			0,10	HOMO	LUMO+2	d, pi(NHC)	pi*(mes1), pi*(mes2)
S13	4,89	253	0,31	HOMO-5	LUMO	d, pi(mes1)	pi*(acac)
			0,11	HOMO-8	LUMO	d, pi(acac)	pi*(acac)
S14	4,95	250	0,25	HOMO	LUMO+4	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
S15	4,99	248	0,17	HOMO-4	LUMO+8	d, pi(mes1)	d*
S16	5,08	244	0,11	HOMO-8	LUMO	d, pi(acac)	pi*(acac)
S17	5,13	241	0,37	HOMO-7	LUMO	pi(mes2)	pi*(acac)
S18	5,17	239	0,21	HOMO-8	LUMO	d, pi(acac)	pi*(acac)
			0,16	HOMO-9	LUMO	d	pi*(acac)
S19	5,40	229	0,19	HOMO-8	LUMO+1	d, pi(acac)	pi*(NHC)
			0,18	HOMO-2	LUMO+1	pi(NHC), pi(mes1)	pi*(NHC)
			0,14	HOMO-9	LUMO+1	d	pi*(NHC)
S20	5,47	226	0,20	HOMO	LUMO+2	d, pi(NHC)	pi*(mes1), pi*(mes2)
			0,20	HOMO-1	LUMO+2	pi(acac)	pi*(mes1), pi*(mes2)

Tabelle 35: **T_1-Zustand (abgeknickt).** Zusammenfassung der Ergebnisse aus der DFTMRCI-Rechnung zu den Triplett-Zuständen des abgeknickten Triplett-Zustandes von Komplex **2.**

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
T1	2,85	435	0,47	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	pi*(acac)
			0,28	HOMO	LUMO	d, pi(NHC)	pi*(acac)
T2	3,69	336	0,35	HOMO	LUMO	d, pi(NHC)	pi*(acac)
			0,21	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	pi*(acac)
T3	3,82	325	0,56	HOMO	LUMO+1	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,18	HOMO-1	LUMO+1	pi(acac)	pi*(NHC)
T4	3,93	316	0,37	HOMO-4	LUMO	d, pi(mes1)	pi*(acac)
			0,16	HOMO-3	LUMO	pi(mes1)	pi*(acac)
			0,13	HOMO-5	LUMO	d, pi(mes1)	pi*(acac)
T5	3,97	313	0,35	HOMO-2	LUMO	pi(NHC), pi(mes1)	pi*(acac)
			0,10	HOMO-7	LUMO	pi(mes2)	pi*(acac)
T6	4,07	305	0,22	HOMO-7	LUMO	pi(mes2)	pi*(acac)
			0,19	HOMO-5	LUMO	d, pi(mes1)	pi*(acac)
T7	4,26	291	0,25	HOMO-1	LUMO+1	pi(acac)	pi*(NHC)
			0,19	HOMO-2	LUMO+1	pi(NHC), pi(mes1)	pi*(NHC)
T8	4,31	288	0,32	HOMO-4	LUMO+1	d, pi(mes1)	pi*(NHC)
			0,18	HOMO-5	LUMO+1	d, pi(mes1)	pi*(NHC)
T9	4,39	282	0,28	HOMO-8	LUMO	d, pi(acac)	pi*(acac)
			0,12	HOMO-2	LUMO	pi(NHC), pi(mes1)	pi*(acac)
T10	4,46	278	0,51	HOMO-6	LUMO	pi(mes2)	pi*(acac)
			0,12	HOMO-6	LUMO+2	pi(mes2)	pi*(mes1), pi*(mes2)
T11	4,47	277	0,28	HOMO-3	LUMO	pi(mes1)	pi*(acac)
			0,21	HOMO-4	LUMO	d, pi(mes1)	pi*(acac)

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
T12	4,50	275	0,25	HOMO	LUMO+4	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,12	HOMO	LUMO+7	d, pi(NHC)	pi*(NHC)
T13	4,52	274	0,32	HOMO-9	LUMO	d	pi*(acac)
			0,30	HOMO-10	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(acac)
T14	4,57	271	0,10	HOMO	LUMO+8	d, pi(NHC)	d*
T15	4,58	271	0,13	HOMO-1	LUMO+4	pi(acac)	pi*(NHC)
			0,11	HOMO-5	LUMO+1	d, pi(mes1)	pi*(NHC)
T16	4,63	268	0,11	HOMO-10	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(acac)
T17	4,74	262	0,14	HOMO-10	LUMO	d, sigma(acac)	pi*(acac)
			0,11	HOMO-4	LUMO+8	d, pi(mes1)	d*
T18	4,81	258	0,28	HOMO-3	LUMO+5	pi(mes1)	pi*(mes2)
			0,17	HOMO-4	LUMO+5	d, pi(mes1)	pi*(mes2)
T19	4,82	257	0,08	HOMO-1	LUMO+4	pi(acac)	pi*(NHC)
T20	4,84	256	0,30	HOMO-6	LUMO+3	pi(mes2)	pi*(mes1)
			0,12	HOMO	LUMO+4	d, pi(NHC)	pi*(NHC)

Tabelle 36: **T_1-Zustand (verdrillt).** Zusammenfassung der Ergebnisse aus der DFTMRCI-Rechnung zu den Singulett-Zuständen des verdrillten Triplett-Zustandes von Komplex **2.**

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
S0	2,23	556					
S1	3,05	407	0,77	HOMO	LUMO	d	d*
S2	4,41	281	0,41	HOMO-2	LUMO	pi(NHC)	d*
			0,12	HOMO-9	LUMO	d	d*
			0,11	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
S3	4,60	269	0,34	HOMO-7	LUMO	pi(NHC)	d*
			0,11	HOMO-8	LUMO	pi(NHC)	d*
			0,11	HOMO-5	LUMO	pi(mes1)	d*
S4	4,73	262	0,71	HOMO	LUMO+1	d	pi*(acac)
S5	5,02	247	0,63	HOMO	LUMO+2	d	pi*(NHC)
S6	5,15	241	0,65	HOMO	LUMO	d	d*
				HOMO	LUMO	d	d*
S7	5,15	241	0,20	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
			0,14	HOMO-7	LUMO	pi(NHC)	d*
			0,12	HOMO-12	LUMO	d, pi(acac), pi(NHC)	d*
S8	5,68	218	0,57	HOMO	LUMO+3	d	pi*(NHC)
S9	5,76	216	0,19	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
			0,12	HOMO-11	LUMO	d, pi(acac), pi(NHC)	d*
			0,11	HOMO-3	LUMO	pi(mes2)	d*
S10	5,95	209	0,44	HOMO	LUMO	d	d*
				HOMO	LUMO+1	d	pi*(acac)
S11	5,98	208	0,17	HOMO-8	LUMO	pi(NHC)	d*
			0,11	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
S12	6,05	205	0,26	HOMO-2	LUMO	pi(NHC)	d*
				HOMO	LUMO	d	d*
			0,19	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
				HOMO	LUMO	d	d*
S13	6,22	199	0,16	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
				HOMO	LUMO+1	d	pi*(acac)
			0,14	HOMO-2	LUMO	pi(NHC)	d*
				HOMO	LUMO	d	d*
S14	6,29	197	0,35	HOMO	LUMO+7	d	pi*(NHC)
			0,17	HOMO-1	LUMO+1	pi(acac)	pi*(acac)
S15	6,33	196	0,13	HOMO-1	LUMO+1	pi(acac)	pi*(acac)
			0,11	HOMO	LUMO+8	d	pi*(acac)
S16	6,35	195	0,28	HOMO-3	LUMO	pi(mes2)	d*
			0,11	HOMO-2	LUMO	pi(NHC)	d*
S17	6,38	195	0,15	HOMO-2	LUMO+2	pi(NHC)	pi*(NHC)
S18	6,44	193	0,18	HOMO-2	LUMO+2	pi(NHC)	pi*(NHC)
			0,11	HOMO-1	LUMO+1	pi(acac)	pi*(acac)
S19	6,46	192	0,16	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
				HOMO	LUMO	d	d*
S20	6,45	192	0,73	HOMO-4	LUMO	pi(mes2)	d*

Tabelle 37: **T_1-Zustand (verdrillt).** Zusammenfassung der Ergebnisse aus der DFTMRCI-Rechnung zu den Triplett-Zuständen des verdrillten Triplett-Zustandes von Komplex **2.**

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
T1	2,71	457	0,79	HOMO	LUMO	d	d*
T2	4,03	308	0,32	HOMO-2	LUMO	pi(NHC)	d*
			0,16	HOMO-8	LUMO	pi(NHC)	d*
			0,14	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
T3	4,35	285	0,30	HOMO-7	LUMO	pi(NHC)	d*
			0,16	HOMO-8	LUMO	pi(NHC)	d*
T4	4,63	268	0,71	HOMO	LUMO+1	d	pi*(acac)
T5	4,83	257	0,58	HOMO	LUMO+2	d	pi*(NHC)
			0,11	HOMO	LUMO+3	d	pi*(NHC)
T6	4,87	255	0,18	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
			0,16	HOMO-12	LUMO	d, pi(acac), pi(NHC)	d*
			0,12	HOMO-7	LUMO	pi(NHC)	d*
T7	5,40	230	0,51	HOMO-1	LUMO+1	pi(acac)	pi*(acac)
T8	5,60	222	0,43	HOMO	LUMO+3	d	pi*(NHC)
T9	5,65	220	0,15	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
			0,11	HOMO	LUMO+3	d	pi*(NHC)
T10	5,75	216	0,30	HOMO-2	LUMO	pi(NHC)	d*
				HOMO	LUMO	d	d*
			0,12	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
				HOMO	LUMO	d	d*
T11	5,83	213	0,15	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
T12	5,93	209	0,54	HOMO	LUMO	d	d*
				HOMO	LUMO+1	d	pi*(acac)
T13	6,06	205	0,39	HOMO-2	LUMO+2	pi(NHC)	pi*(NHC)

Zustand	Energie [eV]	Energie [nm]	Anteil an der Anregung	Übergang		Übergang	
				von	nach	von	nach
T14	6,09	204	0,09	HOMO-2	LUMO	pi(NHC)	d*
				HOMO	LUMO	d	d*
T15	6,16	202	0,14	HOMO-3	LUMO+1	pi(mes2)	pi*(acac)
				HOMO-3	LUMO+1	pi(mes2)	pi*(acac)
			0,11	HOMO	LUMO+4	d	pi*(NHC)
				HOMO	LUMO+4	d	pi*(NHC)
T16	6,19	200	0,10	HOMO-5	LUMO+1	pi(mes1)	pi*(acac)
T17	6,20	200	0,16	HOMO-5	LUMO+1	pi(mes1)	pi*(acac)
T18	6,22	199	0,42	HOMO	LUMO+7	d	pi*(NHC)
T19	6,27	198	0,17	HOMO-7	LUMO	pi(NHC)	d*
				HOMO	LUMO	d	d*
			0,15	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
				HOMO	LUMO+1	d	pi*(acac)
			0,13	HOMO-1	LUMO	pi(acac)	d*
				HOMO	LUMO+1	d	pi*(acac)
T20	6,32	196	0,32	HOMO-3	LUMO	pi(mes2)	d*
			0,11	HOMO-2	LUMO	pi(NHC)	d*

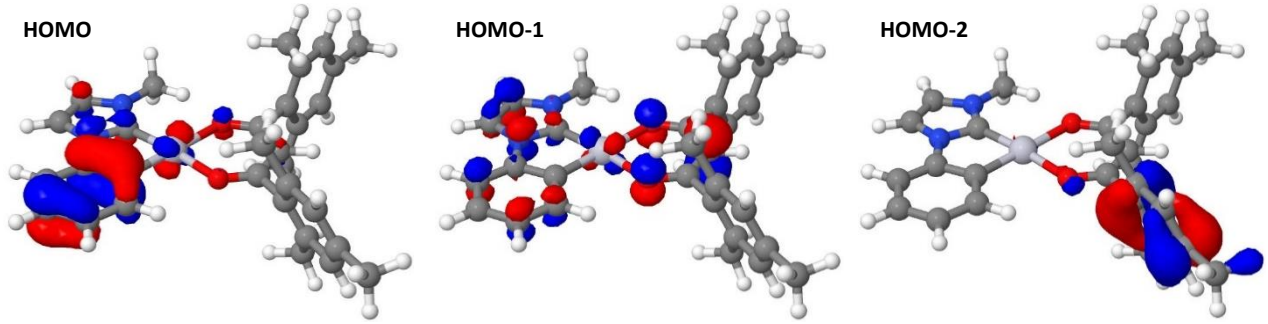


Abb. 54: **S_0-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **2** im elektronischen Grundzustand. HOMO (links), HOMO-1 (mittig), HOMO-2 (rechts).

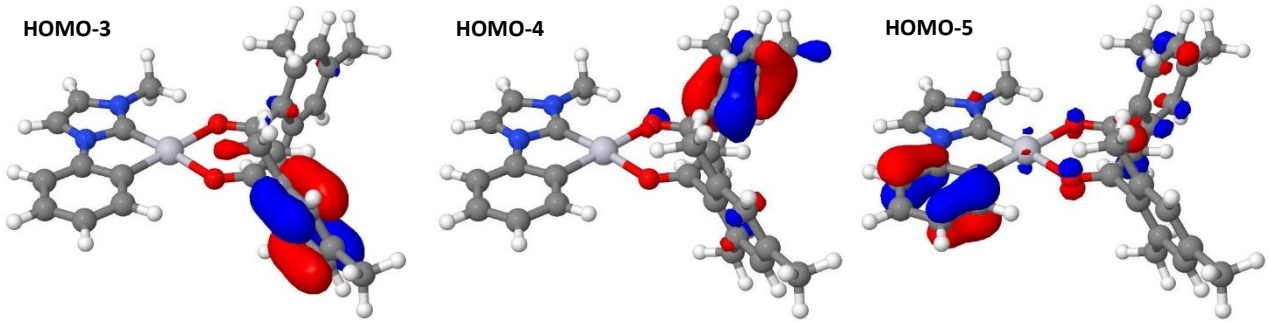


Abb. 55: **S_0-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **2** im elektronischen Grundzustand. HOMO-3 (links), HOMO-4 (mittig), HOMO-5 (rechts).

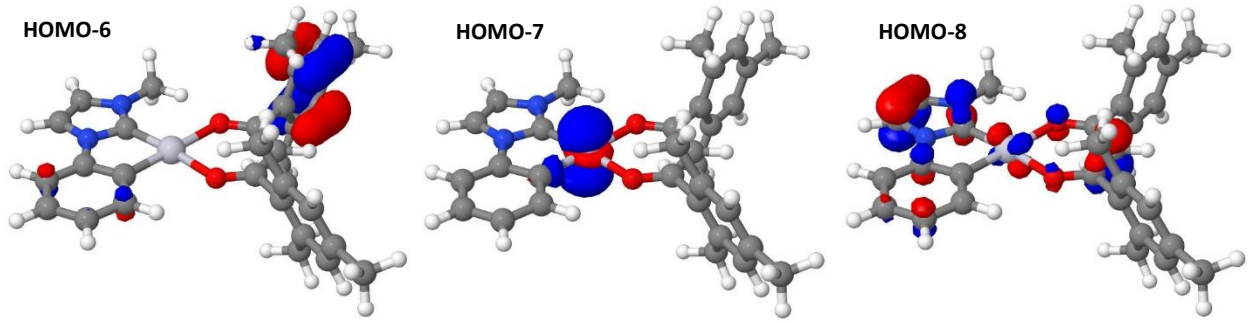


Abb. 56: **S_0-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **2** im elektronischen Grundzustand. HOMO-6 (links), HOMO-7 (mittig), HOMO-8 (rechts).

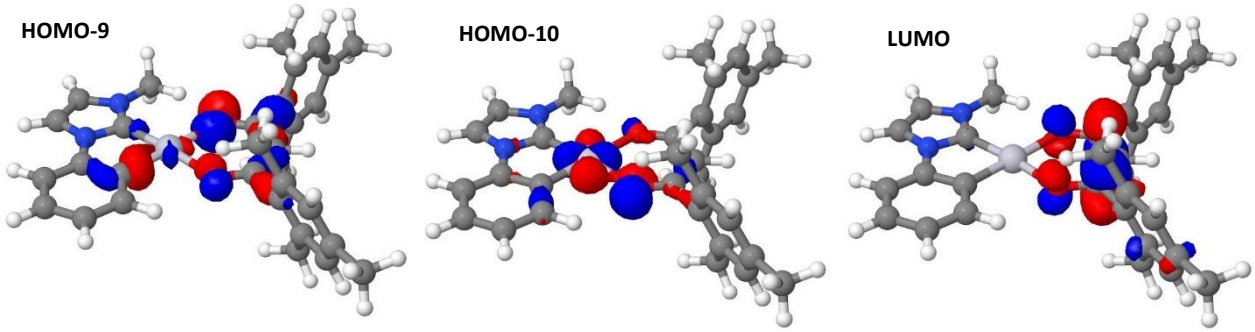


Abb. 57: **S_0-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **2** im elektronischen Grundzustand. HOMO-9 (links), HOMO-10 (mittig), LUMO (rechts).

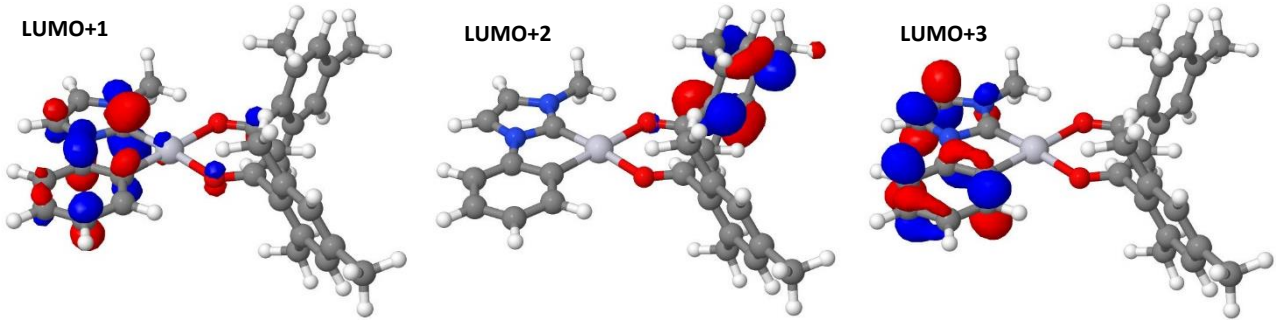


Abb. 58: **S_0-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **2** im elektronischen Grundzustand. LUMO+1 (links), LUMO+2 (mittig), LUMO+3 (rechts).

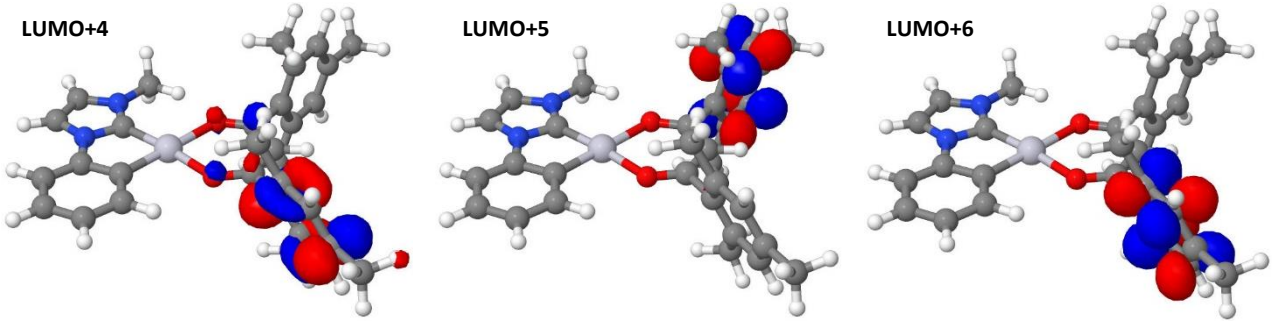


Abb. 59: **S_0-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **2** im elektronischen Grundzustand. LUMO+4 (links), LUMO+5 (mittig), LUMO+6 (rechts).

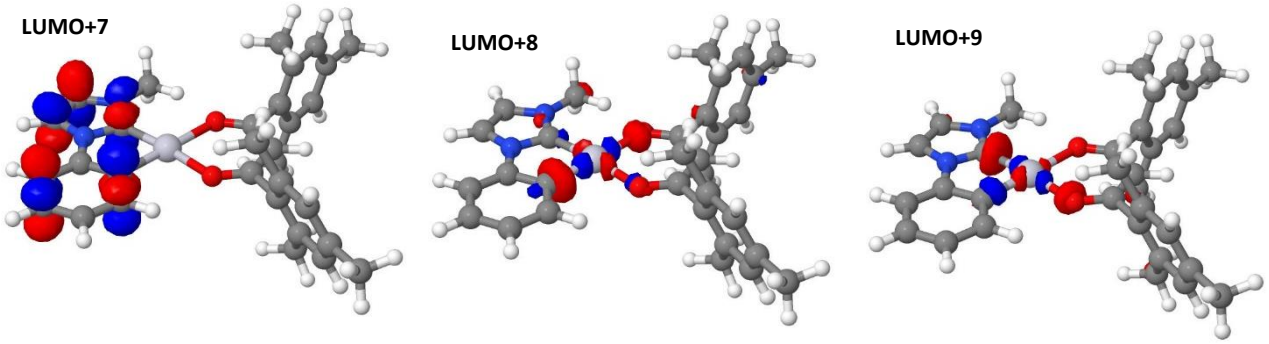


Abb. 60: **S_0-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **2** im elektronischen Grundzustand. LUMO+7 (links), LUMO+8 (mittig), LUMO+9 (rechts).

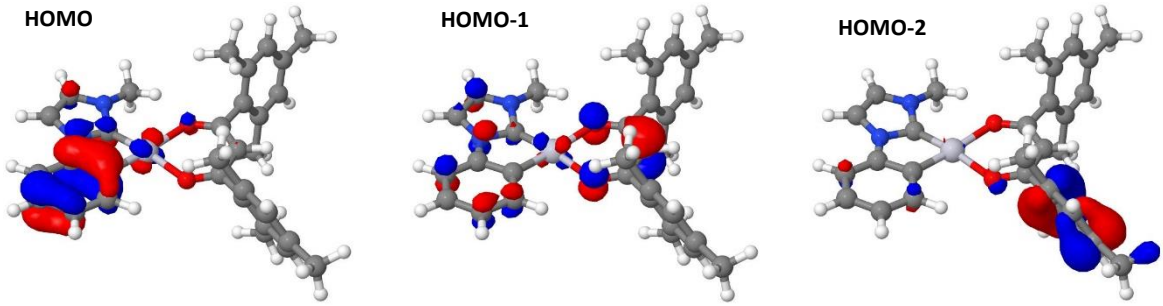


Abb. 61: **S_1-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **2** im ersten angeregten Singulett-Zustand. HOMO (links), HOMO-1 (mittig), HOMO-2 (rechts).

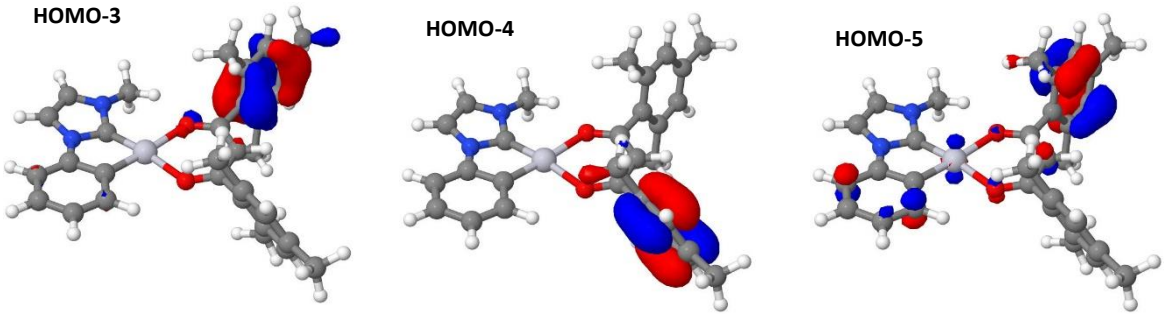


Abb. 62: **S_1-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **2** im ersten angeregten Singulett-Zustand. HOMO-3 (links), HOMO-4 (mittig), HOMO-5 (rechts).

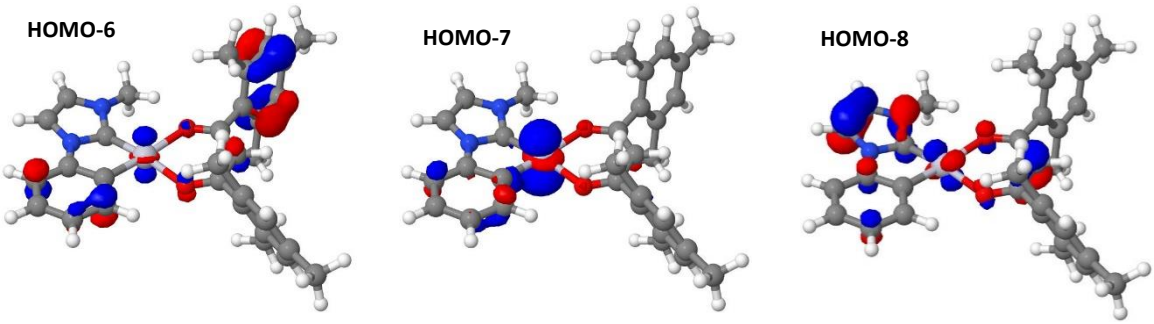


Abb. 63: **S_1-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **2** im ersten angeregten Singulett-Zustand. HOMO-6 (links), HOMO-7 (mittig), HOMO-8 (rechts).

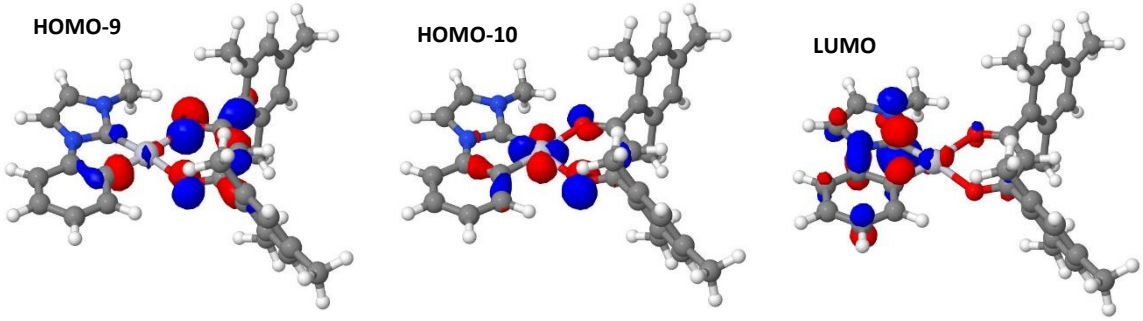


Abb. 64: **S_1-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **2** im ersten angeregten Singulett-Zustand. HOMO-9 (links), HOMO-10 (mittig), LUMO (rechts).

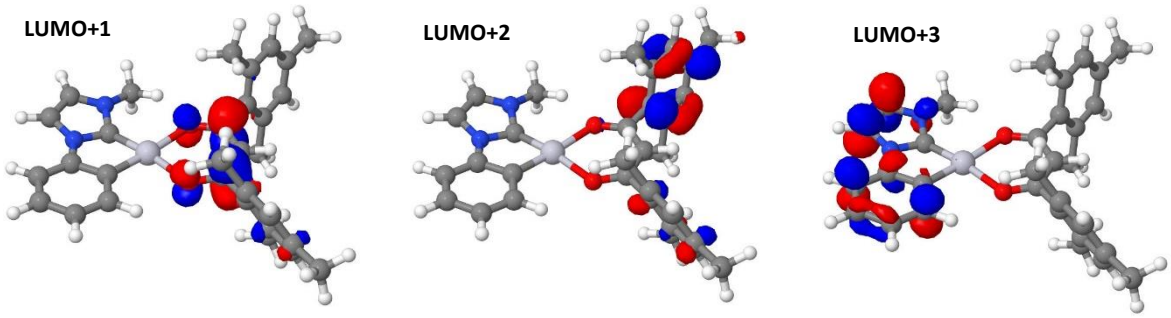


Abb. 65: **S_1-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **2** im ersten angeregten Singulett-Zustand. LUMO+1 (links), LUMO+2 (mittig), LUMO+3 (rechts).

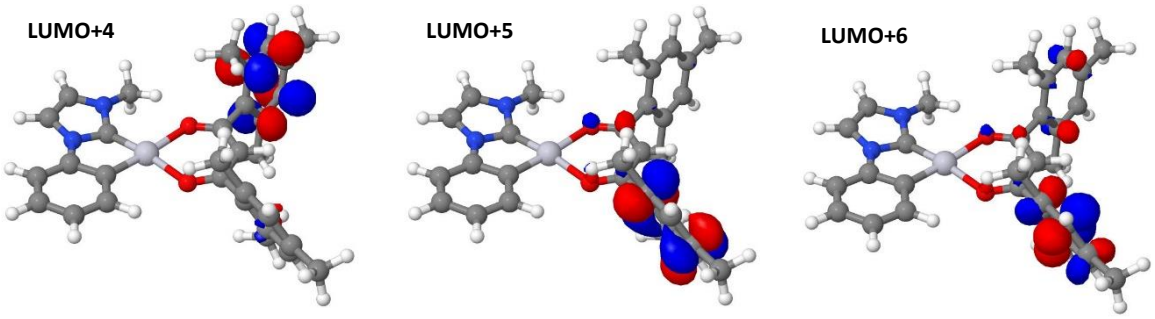


Abb. 66: **S_1-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **2** im ersten angeregten Singulett-Zustand. LUMO+4 (links), LUMO+5 (mittig), LUMO+6 (rechts).

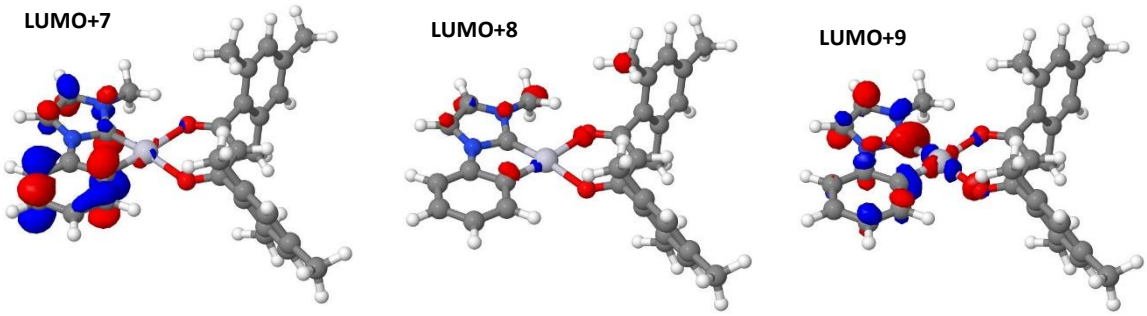


Abb. 67: **S_1-Zustand**. Molekülorbitale von Komplex **2** im ersten angeregten Singulett-Zustand. LUMO+7 (links), LUMO+8 (mittig), LUMO+9 (rechts).

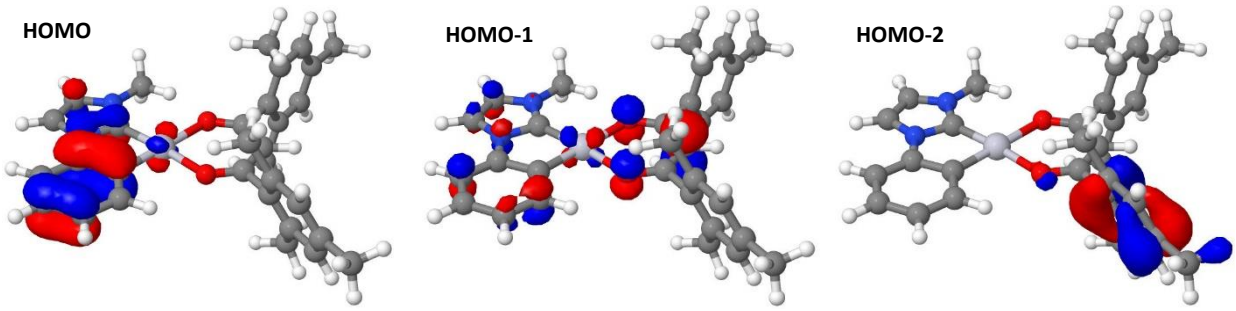


Abb. 68: **T_1-Zustand (planar)**. Molekülorbitale von Komplex **2** im planaren Triplett-Zustand. HOMO (links), HOMO-1 (mittig), HOMO-2 (rechts).

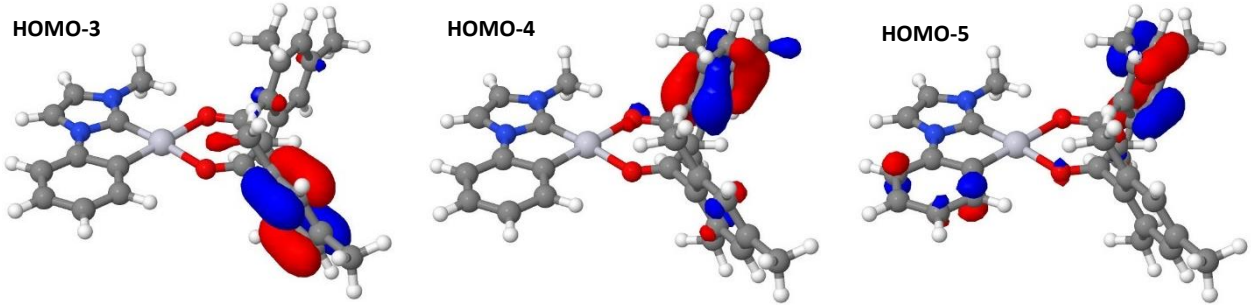


Abb. 69: **T_1-Zustand (planar)**. Molekülorbitale von Komplex **2** im planaren Triplett-Zustand. HOMO-3 (links), HOMO-4 (mittig), HOMO-5 (rechts).

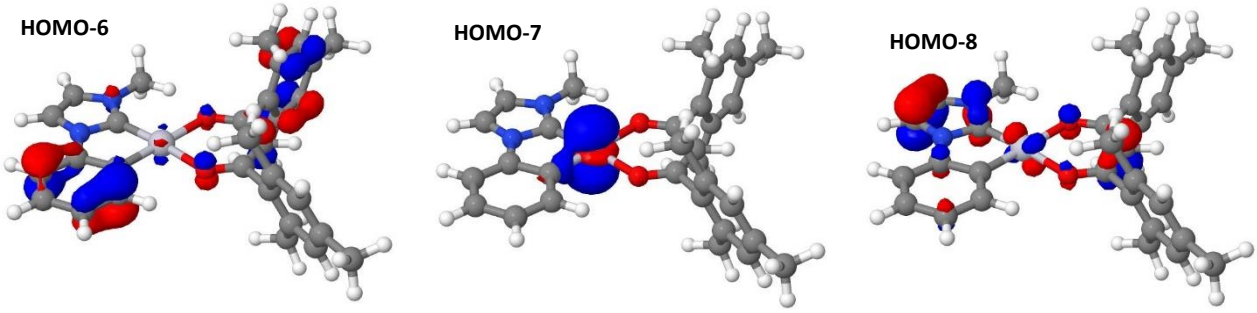


Abb. 70: **T_1-Zustand (planar)**. Molekülorbitale von Komplex **2** im planaren Triplett-Zustand. HOMO-6 (links), HOMO-7 (mittig), HOMO-8 (rechts).

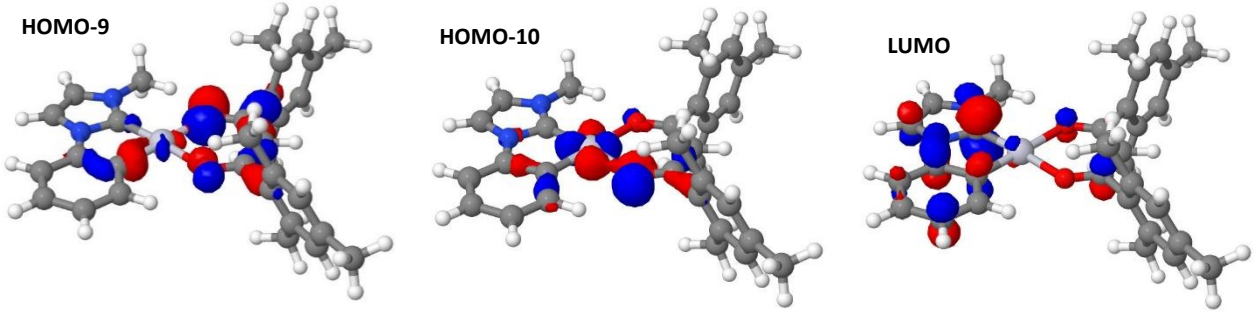


Abb. 71: **T_1-Zustand (planar)**. Molekülorbitale von Komplex **2** im planaren Triplett-Zustand. HOMO-9 (links), HOMO-10 (mittig), LUMO (rechts).

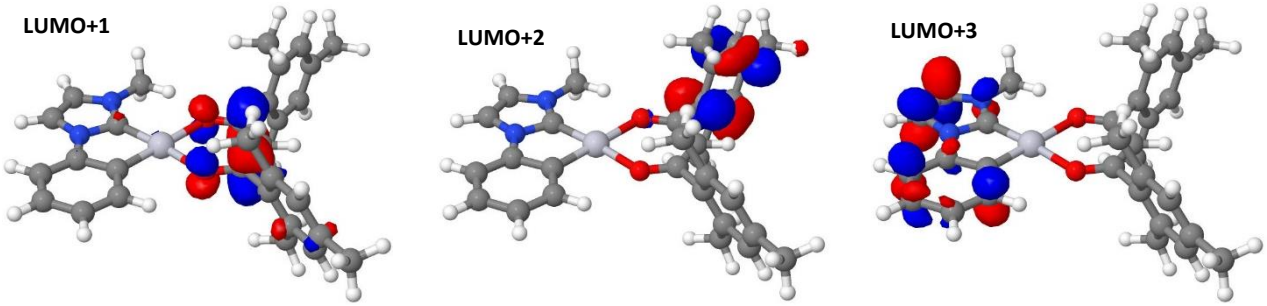


Abb. 72: **T_1-Zustand (planar)**. Molekülorbitale von Komplex **2** im planaren Triplett-Zustand. LUMO+1 (links), LUMO+2 (mittig), LUMO+3 (rechts).

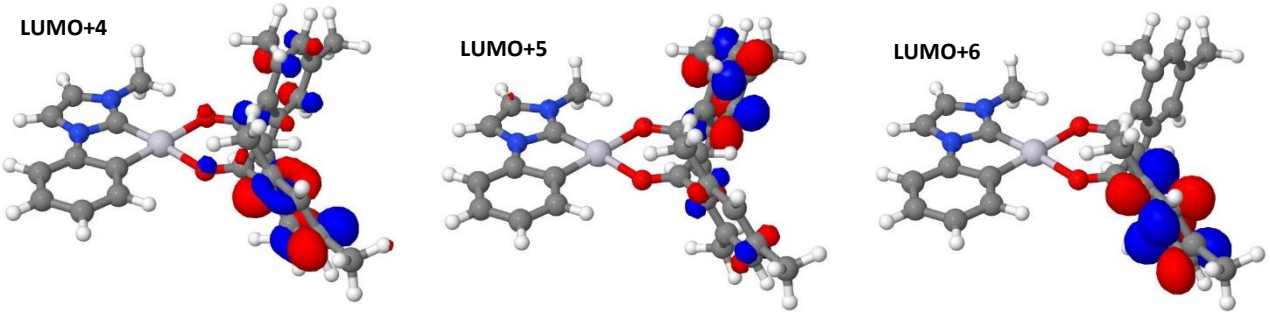


Abb. 73: **T_1-Zustand (planar)**. Molekülorbitale von Komplex **2** im planaren Triplett-Zustand. LUMO+4 (links), LUMO+5 (mittig), LUMO+6 (rechts).

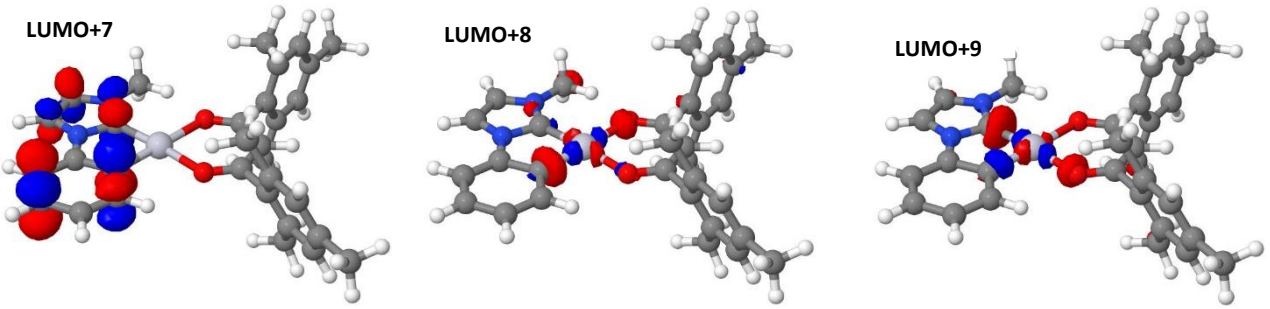


Abb. 74: **T_1-Zustand (planar)**. Molekülorbitale von Komplex **2** im planaren Triplett-Zustand. LUMO+7 (links), LUMO+8 (mittig), LUMO+9 (rechts).

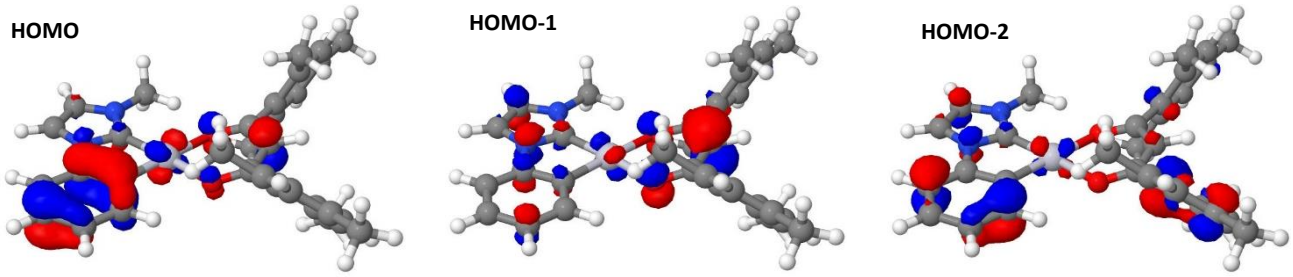


Abb. 75: **T_1-Zustand (abgeknickt)**. Molekülorbitale von Komplex **2** im abgeknickten Triplett-Zustand. HOMO (links), HOMO-1 (mittig), HOMO-2 (rechts).

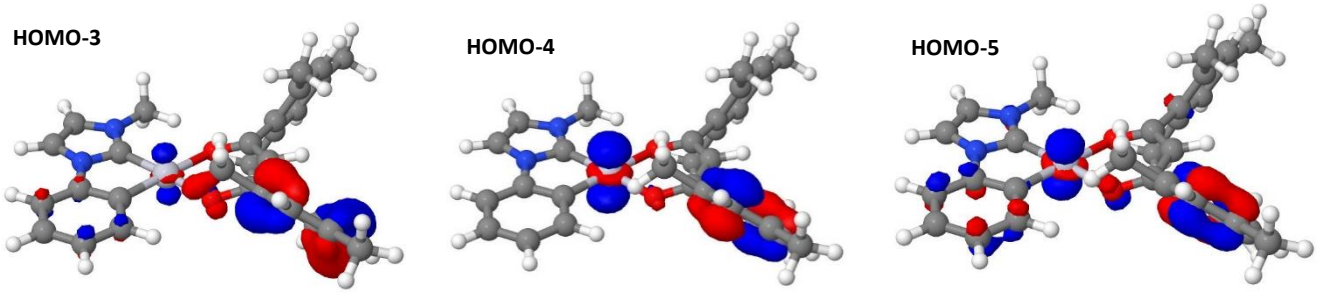


Abb. 76: **T_1-Zustand (abgeknickt)**. Molekülorbitale von Komplex **2** im abgeknickten Triplett-Zustand. HOMO-3 (links), HOMO-4 (mittig), HOMO-5 (rechts).

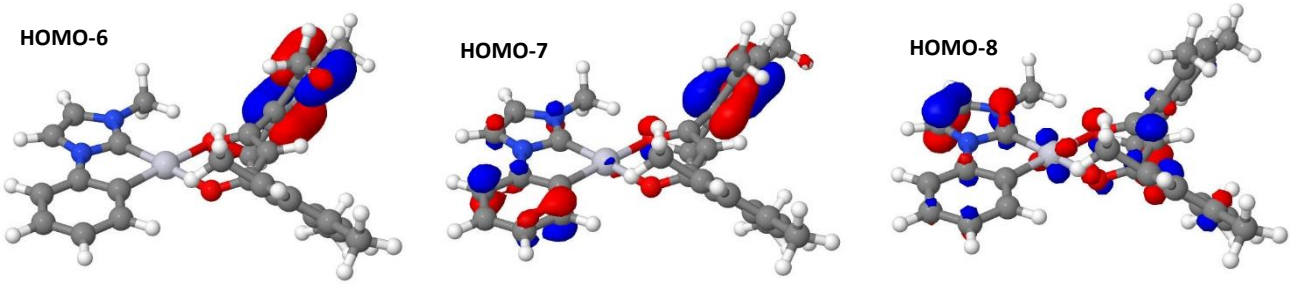


Abb. 77: **T_1-Zustand (abgeknickt)**. Molekülorbitale von Komplex **2** im abgeknickten Triplett-Zustand. HOMO-6 (links), HOMO-7 (mittig), HOMO-8 (rechts).

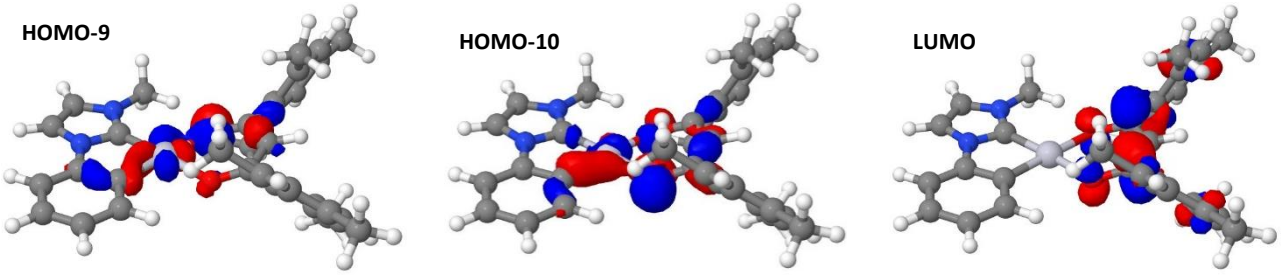


Abb. 78: **T_1-Zustand (abgeknickt)**. Molekülorbitale von Komplex **2** im abgeknickten Triplett-Zustand. HOMO-9 (links), HOMO-10 (mittig), LUMO (rechts).

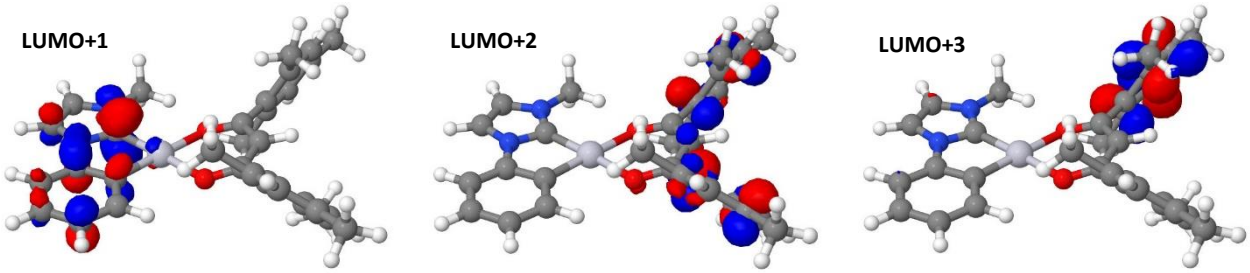


Abb. 79: **T_1-Zustand (abgeknickt)**. Molekülorbitale von Komplex **2** im abgeknickten Triplett-Zustand. LUMO+1 (links), LUMO+2 (mittig), LUMO+3 (rechts).

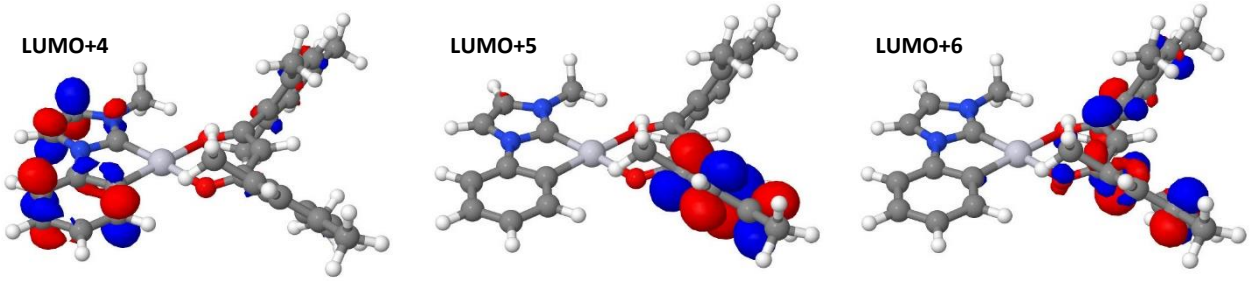


Abb. 80: **T_1-Zustand (abgeknickt)**. Molekülorbitale von Komplex **2** im abgeknickten Triplett-Zustand. LUMO+4 (links), LUMO+5 (mittig), LUMO+6 (rechts).

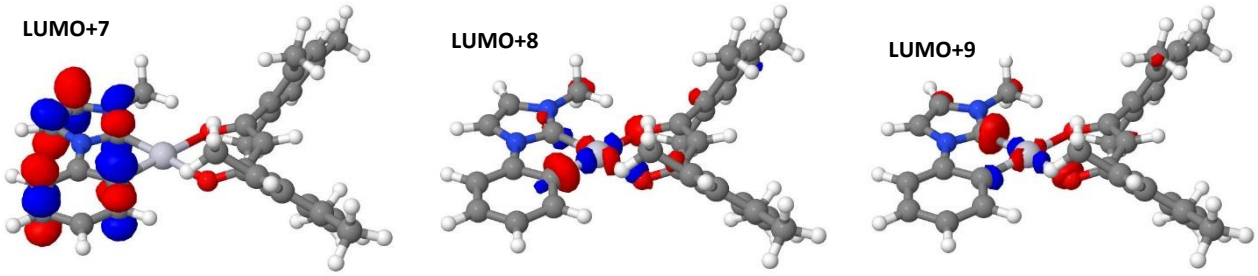


Abb. 81: **T_1-Zustand (abgeknickt)**. Molekülorbitale von Komplex **2** im abgeknickten Triplett-Zustand. LUMO+7 (links), LUMO+8 (mittig), LUMO+9 (rechts).

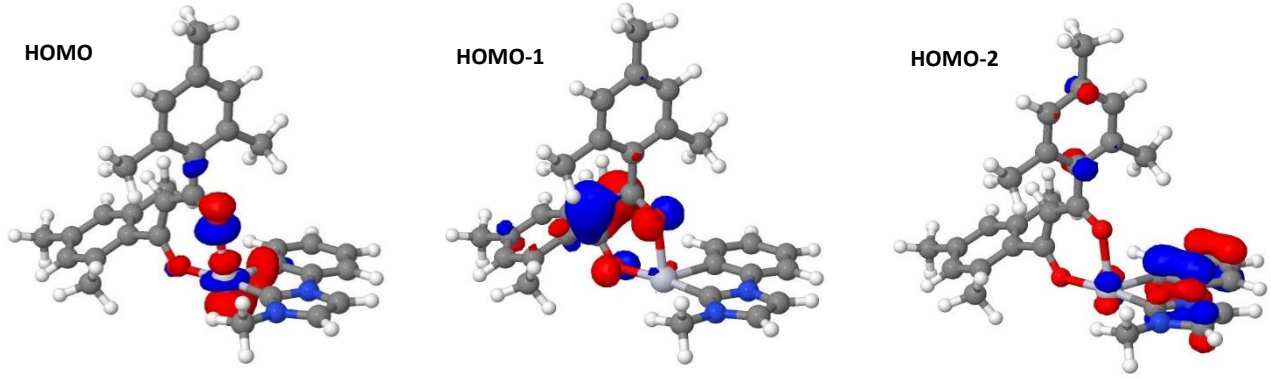


Abb. 82: **T_1-Zustand (verdrillt)**. Molekülorbitale von Komplex **2** im verdrillten Triplett-Zustand. HOMO (links), HOMO-1 (mittig), HOMO-2 (rechts).

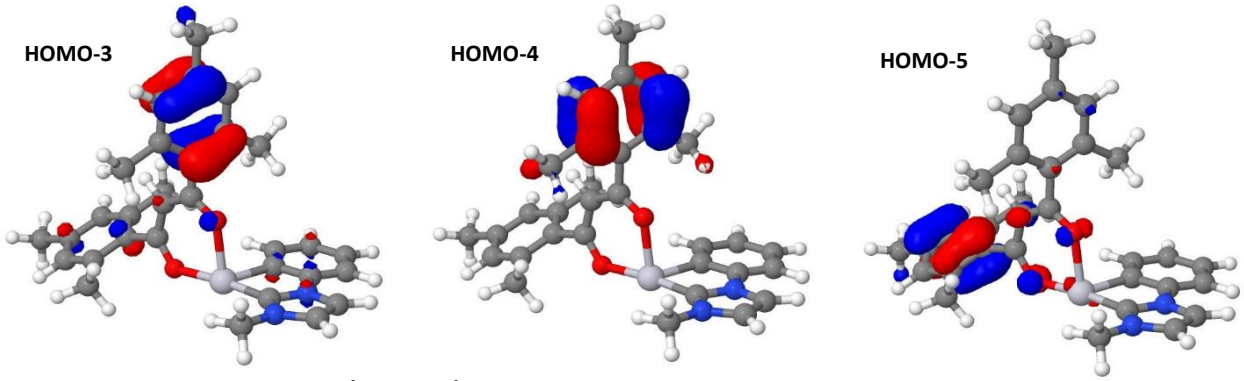


Abb. 83: **T_1-Zustand (verdrillt)**. Molekülorbitale von Komplex **2** im verdrillten Triplett-Zustand. HOMO-3 (links), HOMO-4 (mittig), HOMO-5 (rechts).

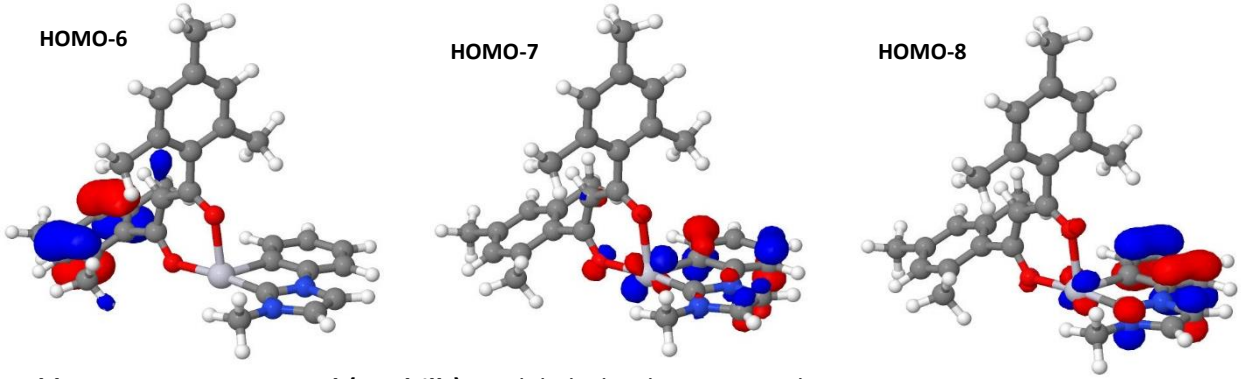


Abb. 84: **T_1-Zustand (verdrillt)**. Molekülorbitale von Komplex **2** im verdrillten Triplett-Zustand. HOMO-6 (links), HOMO-7 (mittig), HOMO-8 (rechts).

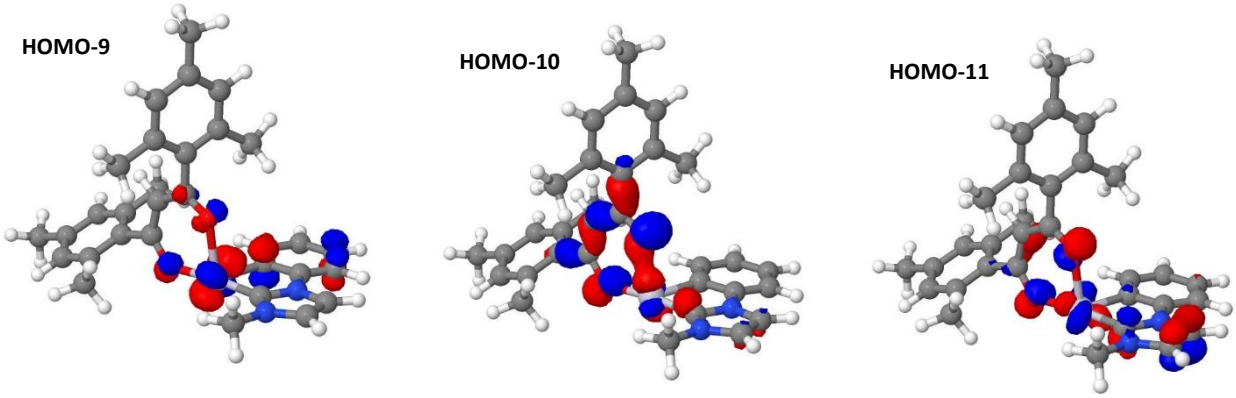


Abb. 85: **T_1-Zustand (verdrillt)**. Molekülorbitale von Komplex **2** im verdrillten Triplett-Zustand. HOMO-9 (links), HOMO-10 (mittig), HOMO-11 (rechts).

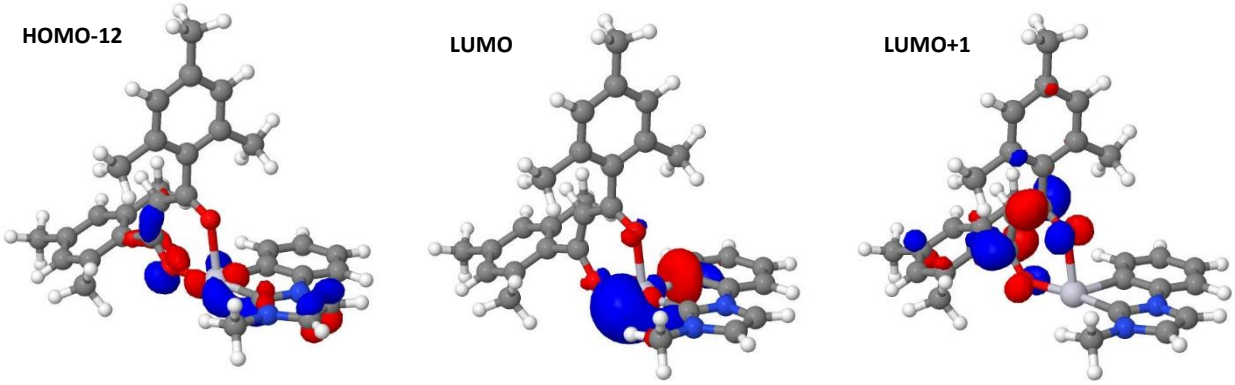


Abb. 86: **T_1-Zustand (verdrillt)**. Molekülorbitale von Komplex **2** im verdrillten Triplett-Zustand. HOMO-12 (links), LUMO (mittig), LUMO+1 (rechts).

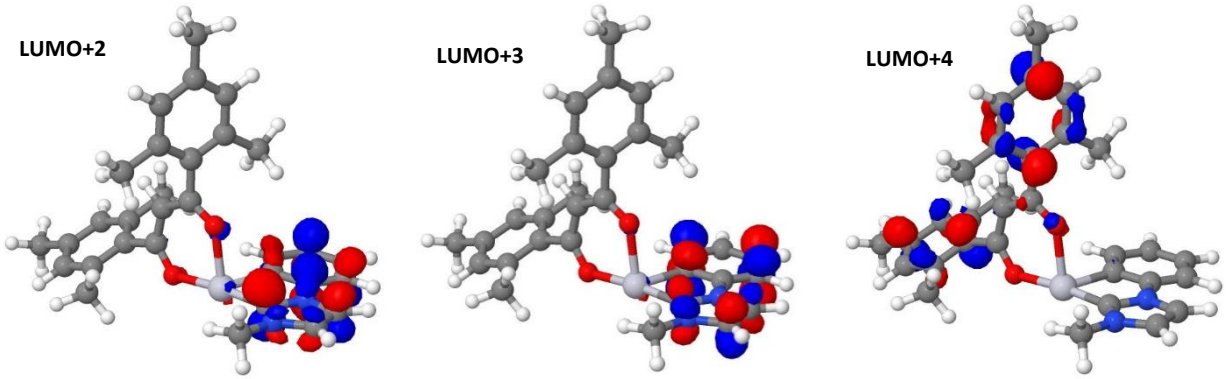


Abb. 87: **T_1-Zustand (verdrillt)**. Molekülorbitale von Komplex **2** im verdrillten Triplett-Zustand. LUMO+2 (links), LUMO+3 (mittig), LUMO+4 (rechts).

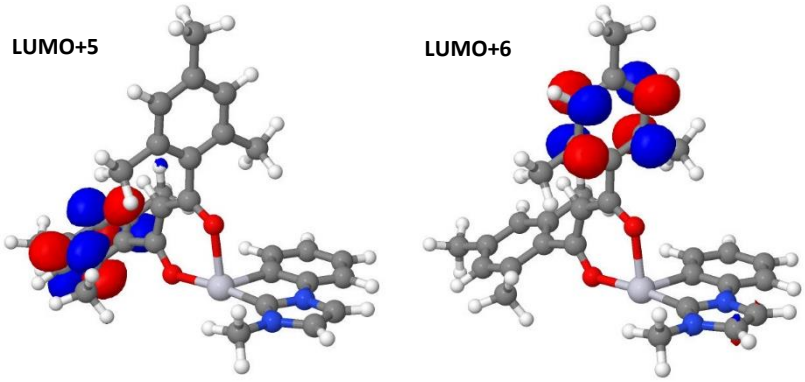


Abb. 88: **T_1-Zustand (verdrillt)**. Molekülorbitale von Komplex **2** im verdrillten Triplett-Zustand. LUMO+5 (links), LUMO+6 (mittig).

7.4 Experimentelles Spektrum

Die nachfolgenden Spektren wurden den in der Abbildungsbeschreibung gekennzeichneten Werken entnommen. Für die Arbeit wurden sie digitalisiert.

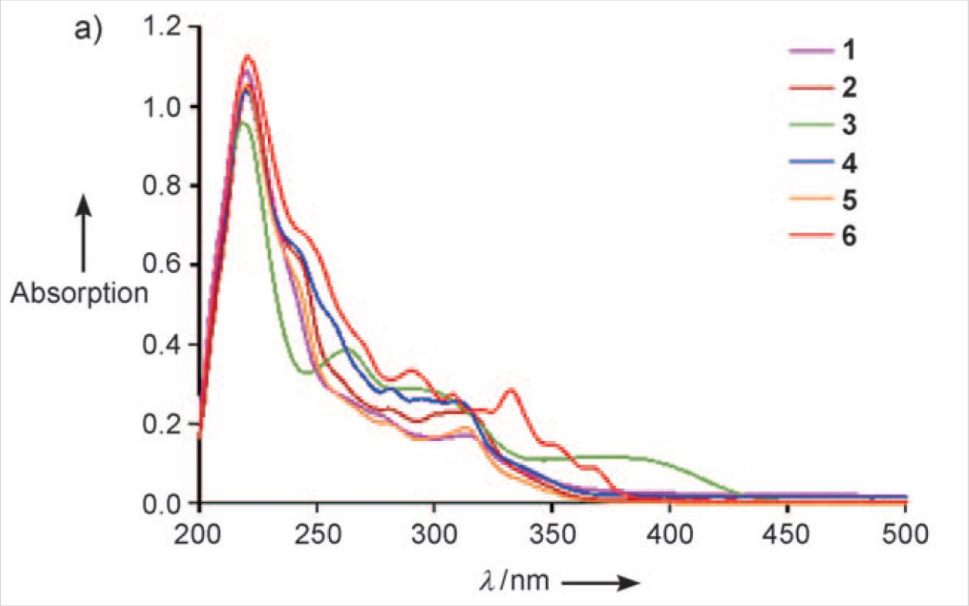


Abb. 89: Experimentelles Absorptionsspektrum von Komplex **1** (hier: Graph (1)) [46].

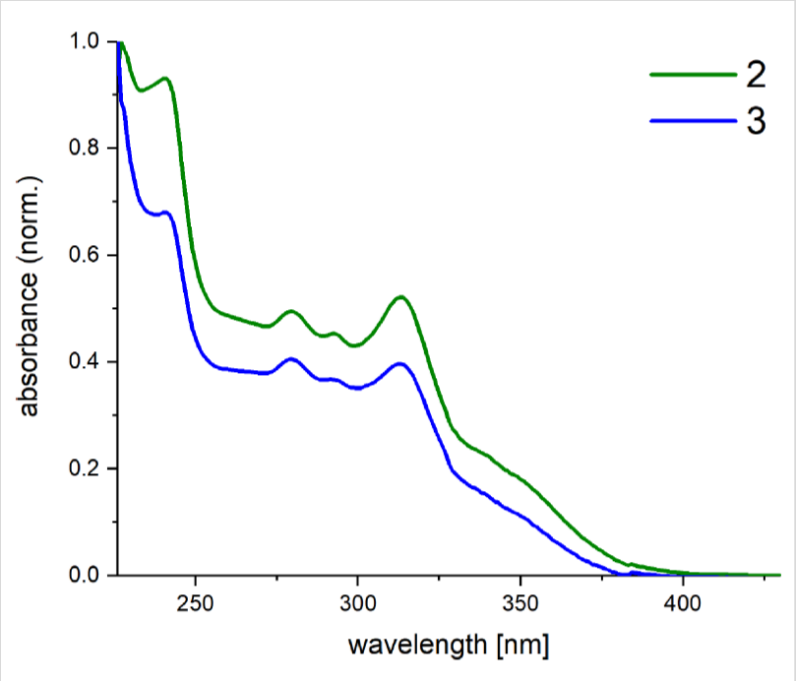


Abb. 90: Experimentelle Absorptionsspektrum von Komplex **2** (hier: grüner Graph (2)) [4].

7.5 Torsionspfad

Nachfolgend sind die Ergebnisse der TDDFT- und DFT/MRCI-Rechnungen zur den Komplexen **1** und **2** tabellarisch dargestellt. Dafür wurden für jeden Winkel jeweils entsprechende Energien, sowie der Charakter des ersten angeregten Zustandes aufgelistet.

Tabelle 38: Zusammenfassung der Energien und Charaktere der ersten angeregten Zustände entlang des Torsionspfades für Komplex **1**.

Winkel	**TDDFT Energie Au**	**DFTMRCI Energie Au**	**Anteil an der Anregung**	**Übergang**		**Übergang**	
				von	**nach**	**von**	**nach**
170	-958,878845	-959,198211	0,836356	HOMO	LUMO	d, pi(Phenyl)	pi(NHC)
180	-958,879086	-959,198582	0,834428	HOMO	LUMO	d, pi(Phenyl)	pi(NHC)
190	-958,878845	-959,198211	0,836356	HOMO	LUMO	d, pi(Phenyl)	pi(NHC)
200	-958,878110	-959,197191	0,841709	HOMO	LUMO	d, pi(Phenyl)	pi(NHC)
210	-958,876827	-959,195774	0,847979	HOMO	LUMO	d, pi(Phenyl)	pi(NHC)
220	-958,881819	-959,208495	0,806546	HOMO	LUMO	d	d*
230	-958,883397	-959,210061	0,812979	HOMO	LUMO	d	d*
240	-958,884636	-959,211437	0,817157	HOMO	LUMO	d	d*
250	-958,885579	-959,212449	0,822155	HOMO	LUMO	d	d*
260	-958,886265	-959,213170	0,826449	HOMO	LUMO	d	d*
280	-958,886582	-959,213580	0,829271	HOMO	LUMO	d	d*
290	-958,886568	-959,213442	0,831900	HOMO	LUMO	d	d*

Tabelle 39: Zusammenfassung der Energien und Charaktere der ersten angeregten Zustände entlang des Torsionspfades für Komplex **2**.

Winkel	**TDDFT Energie [Au]**	**DFTMRCI Energie [Au]**	**Anteil an der Anregung**	**Übergang**		**Übergang**	
				von	**nach**	**von**	**nach**
170	-1577,03446	-1577,70826	0,745556	HOMO	LUMO	d, pi(Phenyl)	pi(NHC)
180	-1577,03464	-1577,70898	0,723041	HOMO	LUMO	d, pi(Phenyl)	pi(NHC)
190	-1577,03439	-1577,70886	0,720587	HOMO	LUMO	d, pi(Phenyl)	pi(NHC)
200	-1577,03365	-1577,70763	0,741562	HOMO	LUMO	d, pi(Phenyl)	pi(NHC)
210	-1577,03266	-1577,70569	0,785313	HOMO	LUMO	d, pi(Phenyl)	pi(NHC)
220	-1577,03717	-1577,72037	0,761091	HOMO	LUMO	d	d*
230	-1577,03869	-1577,72163	0,769779	HOMO	LUMO	d	d*
240	-1577,04007	-1577,72288	0,775903	HOMO	LUMO	d	d*
250	-1577,04106	-1577,72346	0,782107	HOMO	LUMO	d	d*
260	-1577,04164	-1577,72477	0,785108	HOMO	LUMO	d	d*
280	-1577,04191	-1577,72473	0,788137	HOMO	LUMO	d	d*
290	-1577,04171	-1577,72417	0,791160	HOMO	LUMO	d	d*