



Masterarbeit

Quantenchemische Untersuchung der Photophysik von Bis-phenylpyrazoldipyrriniridium(III)-Komplexen

Institut für Theoretische Chemie und Computer Chemie

Studiengang: Chemie

vorgelegt von:	Jelena Föller
Matrikelnummer:	1840845
Gutachterin:	Prof. Dr. Christel M. Marian
Zweitgutachten:	Prof. Dr. Walter Thiel
Abgabetermin:	24.02.2014

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst habe. Es wurden keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht.

Düsseldorf, den

Denen, die von uns gegangen sind

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	i
Tabellenverzeichnis	i
Anhangsverzeichnis	ii
Abkürzungsverzeichnis	ii
1 Einleitung und Motivation	1
2 Theorie	4
2.1 Dichtefunktionaltheorie.....	4
2.2 TDDFT	7
2.3 DFT/MRCI.....	8
2.4 Lösungsmittelleffekte	9
2.5 Spin-Bahn-Effekte.....	10
2.6 Effektive Kernpotentiale	12
3 Methoden	15
4 Ergebnisse	16
4.1 Optimierte Geometrien.....	17
4.2 Die S ₀ -Geometrie	18
4.2.1 Strukturen.....	20
4.2.2 Absorptionsspektren.....	21
4.3 Die S ₁ -Geometrie	27
4.3.1 Struktur.....	28
4.3.2 DFT/MRCI.....	30
4.4 Die S ₄ -Geometrie	33
4.4.1 Struktur.....	33
4.4.2 DFT/MRCI.....	33
4.5 Der T ₁ -Zustand	36
4.5.1 Struktur.....	36
4.5.2 DFT/MRCI.....	37
4.5.3 Das Emissionsspektrum	39
4.5.4 Intensity Borrowing	41
5 Zusammenfassung und Ausblick	47
Literaturverzeichnis	48
Anhang	51

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturen Wasserstoff-, Methyl- und Phenyl-Komplexes.....	16
Abbildung 2: Absorptionsspektren für verschiedene Substituenten am Dipyrrin-Liganden: Phenyl (rot), Methyl (violett) und Wasserstoff (blau)	17
Abbildung 3: Molekülorbital-Schema für die S_0 -Geometrie in MeCN	19
Abbildung 4: Struktur der S_0 -Geometrie mit Nummerierung der Atome.....	20
Abbildung 5: Linienspektren und gaußverbreiterte Spektren im Vakuum (grün) und in Acetonitrilumgebung (rot)	25
Abbildung 6: Das berechnete Linienspektrum und gaußverbreiterte Spektrum (rot) und das experimentelle Spektrum (blau).....	27
Abbildung 7: Struktur des S_1 (links) und S_0 (rechts)	30
Abbildung 8: Lage der Zustände an der S_0 - und der S_1 -Geometrie	32
Abbildung 9: Lage der Zustände an der S_0 -, S_1 -Geometrie und S_4 -Geometrie	36
Abbildung 10: Lage der Zustände an der S_0 -, der S_1 -, der S_4 - und der T_1 -Geometrie.....	39
Abbildung 11: Vektoren der Schwingung mit 1440 cm^{-1} (links), 1371 cm^{-1} (Mitte) und 351 cm^{-1} (rechts)	40
Abbildung 12: Berechnete Emissionsspektren mit 100 cm^{-1} und 1 cm^{-1} und experimentelles Spektrum [Klein].....	41
Abbildung 13: Kopplung der Singulettts in die Triplettkomponenten (links, blau) und Kopplung der Triplettts in den S_0 (rechts, rot), jeweils mit den Übergangsdipolmomenten der erlaubten Übergänge (grün, Pfeildicke symbolisiert Stärke des Moments)	46

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen des S_0 für Vakuum und Acetonitril	20
Tabelle 2: Berechnete (für Vakuum) und experimentelle Geometriedaten	21
Tabelle 3: Triplettanregungen aus dem S_0 in MeCN	22
Tabelle 4: Singulettanregungen aus der S_0 -Geometrie im Vakuum	23
Tabelle 5: Singulettanregungen aus der S_0 -Geometrie in MeCN	24
Tabelle 6: Lösungsmittelleffekte auf das DFT/MRCI-Absorptionsspektrum	26
Tabelle 7: Die ersten vier Zustand der escf-Rechnung mit dem PBE0- und BH-LYP-Funktional	28
Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des S_0 und S_1 im Vergleich.....	29
Tabelle 9: Ausgewählte Diederwinkel des S_0 und S_1	30
Tabelle 10: Singulettanregungen aus der S_1 -Geometrie	31
Tabelle 11: Triplettanregungen aus der S_1 -Geometrie	32
Tabelle 12: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel der S_4 - und der S_0 -Geometrie.....	34
Tabelle 13: Singulettanregungen an der S_4 -Geometrie.....	35
Tabelle 14: Triplettanregungen an der S_4 -Geometrie	35
Tabelle 15: Einige Bindungslängen und -winkel der S_0 - und der T_1 -Geometrie im Vergleich.....	37
Tabelle 16: Singulettanregungen aus der T_1 -Geometrie	38
Tabelle 17: Triplettanregungen aus der T_1 -Geometrie	39
Tabelle 18: Anteile der Übergangsdipolmomente der erlaubten Übergänge am Übergangsdipolmoment des Übergangs von T_1 nach S_1	43
Tabelle 19: Spin-Bahn-Matrixelemente mit x-, y- und z-Komponenten für den T_1 und Singulett-Übergangsdipolmomente	44
Tabelle 20: Spin-Bahn-Matrixelemente x-, y- und z-Komponenten für den S_0 und Triplett-Übergangsdipolmomente	45

Tabelle 21: Energien der drei Triplet-Komponenten, Übergangsdipolmomente, Phosphoreszenzraten und Lebensdauern	46
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Anhangsverzeichnis

Tabelle A 1: Bindungslängen der S_0 -Geometrien und der T_1 -, S_1 - und S_4 -Geometrie	51
Tabelle A 2: Bindungswinkel der S_0 -Geometrien.....	52
Tabelle A 3: Bindungswinkel der T_1 - und S_1 -Geometrie	53
Tabelle A 4: Bindungswinkel S_4 -Geometrie	54
Tabelle A 5: Singulettanregungen an der S_0 -Geometrie in Acetonitrilumgebung mit 41 Wurzeln	56
Tabelle A 6: Tripletanregungen an der S_0 -Geometrie in Acetonitrilumgebung mit 41 Wurzeln.....	58
Tabelle A 7: Singulettanregungen an der S_0 -Geometrie im Vakuum mit 41 Wurzeln.....	60
Tabelle A 8: Singulettanregungen an der S_0 -Geometrie in Acetonitrilumgebung mit 21 Wurzeln	61
Tabelle A 9: Singulettanregungen an der T_1 -Geometrie in Acetonitrilumgebung mit 21 Wurzeln	62
Tabelle A 10: Tripletanregungen an der T_1 -Geometrie in Acetonitrilumgebung mit 20 Wurzeln.....	63
Tabelle A 11: Singulettanregungen an der S_1 -Geometrie in Acetonitrilumgebung mit 21 Wurzeln	64
Tabelle A 12: Tripletanregungen an der S_1 -Geometrie in Acetonitrilumgebung mit 20 Wurzeln.....	65
Tabelle A 13: Singulettanregungen an der S_4 -Geometrie in Acetonitrilumgebung mit 21 Wurzeln	66
Tabelle A 14: Tripletanregungen an der S_4 -Geometrie in Acetonitrilumgebung mit 20 Wurzeln.....	67
Tabelle A 15: Die fünf höchsten besetzten und die fünf niedrigsten unbesetzten Orbitale der MRCI-Rechnung an der S_0 -, S_4 - und T_1 - Geometrie	68
Tabelle A 16: Die fünf höchsten besetzten und die fünf niedrigsten unbesetzten Orbitale der MRCI-Rechnung an der S_1 - Geometrie	69

Abkürzungverzeichnis

CI	Configuration Interaction
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ECP	Effective Core Potential
GGA	Generalized Gradient Approximation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LC	Ligand Centered
LDA	Local Density Approximation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MLCT	Metal-to-Ligand Charge Transfer
MRCI	Multireference Configuration Interaction
NADP	Nicotinamidadeninukleotidphosphat
S	Singulett
T	Triplet
TDDFT	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

1 Einleitung und Motivation

Regenerative Energiequellen werden heute als beste Lösung für die Energiefrage gesehen. Sie sind die Alternative zu fossilen Energiequellen und Kernenergie, da sie im Gegensatz zu diesen erneuerbar sind und keine Schadstoffe wie CO₂ oder andere schädliche Abfälle entstehen. In ihre Entwicklung bzw. Weiterentwicklung wird viel Forschung und Geld investiert. In Deutschland dient das am 1. April 2000 erstmals in Kraft getretene Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) zur Förderung von Erneuerbaren Energien [BEE, EEG]. Es regelt die vorrangige Abnahme von regenerativ erzeugtem Strom durch Netzanbieter sowie die Stromvergütung. Der Anteil der erneuerbaren Energien am Bruttostromverbrauch ist seit dem Jahr 2000 von 6,2 % um 17,4 % auf 23,6 % im Jahr 2012 gestiegen [BMU, Broschüre].

Ein besonderes Potential hat unter den erneuerbaren Energien die Solarenergie. Die Sonne produziert durch Kernfusion ca. $3,8 \cdot 10^{23}$ kWh Strahlungsenergie pro Stunde, wo von etwa $170 \cdot 10^{12}$ kW die äußere Atmosphäre der Erde erreichen. Solarzellen erreichen heute ungefähr einen Wirkungsgrad von 11 %. Es würde ausreichen, 0,16 % der Landfläche der Erde mit solchen Solarzellen zu bedecken, um die Menschheit mit 20 TW Leistung zu versorgen [Service, 2005].

Schon vor 100 Jahren erkannte der Chemiker Giacomo Ciamician das Potential, das in der Sonnenenergie liegt, und rief zu einem Wechsel zu Sonnenenergie anstelle von fossilen Energiequellen auf. Er hatte bereits die Vorstellung, dass man die photochemischen Prozesse, die Pflanzen zur Energiegewinnung nutzen, künstlich nachahmen und somit für sich nutzen könnte. In seiner Zukunftsvision sind die sonnenreichen Gegenden der Erde von den Glasgebäuden einer sauberen Industrie bedeckt, die die Kohleindustrie ersetzt haben wird [Ciamician, 1912]. Und sie liegt damit schon sehr nah an Projekten wie von der DESERTEC Foundation, die die Nutzung von Sonnen- und Windenergie in Wüstenregionen anstrebt [DESERTEC] – obwohl er selbst noch gar keine genau Vorstellung von diesen photochemischen Prozessen oder ihrer Verwirklichung hatte.

Als Vorbild für die Funktionsweise von farbstoffsensibilisierten Solarzellen können die Prozesse bei der Photosynthese gesehen werden. In den Photosystemen (PS I und II) werden Chlorophyll-a-Moleküle (P680 für PS II und P700 für PS I) entweder direkt durch Sonnenlicht oder durch Energieübertragung von anderen sie umgebenden Farbstoffmolekülen in einen angeregten Zustand gebracht, d.h. es wird ein Elektron aus dem HOMO (highest occupied molecular orbital) ins LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) des Farbstoffs angeregt. In beiden Photosystemen findet anschließend eine Ladungstrennung statt. Im Falle des Photosystems II wird das Elektron über Elektronentransfer zum Photosystem I gebracht. Das im Chlorophyll von Photosystem II entstandene "Loch" (P680+) wird auf einen Mangan-Komplex übertragen, der H₂O zu O₂ oxidiert.

Das Elektron von PS I wird zur Reduktion von NADP^+ genutzt. Das hier entstandene Loch wird durch das erwähnte Elektron aus dem PS II gefüllt [Wöhrle et al., 2010].

Das Prinzip ist bei Solarzellen ähnlich, wenn auch nur ein "Photosystem" benutzt wird und man anstelle von chemischer elektrische Energie gewinnt.

Übergangsmetallkomplexe sind bekannt für ihre vielseitige Photophysik und finden vielfach Anwendung z. B. in Solarzellen und organischen Leuchtdioden (OLEDs). Gerade auch Iridium-Komplexe mit Dipyrrin-Liganden könnten sich als sehr gut geeignet für den Einsatz in photochemischen Bauelementen erweisen [Hall et al., 2010]. Iridium-Komplexe haben im Vergleich z.B. mit den Ruthenium-Komplexen den Vorteil, dass die Aufspaltung zwischen den besetzten und den unbesetzten d-Orbitalen viel größer ist. Das bedeutet, dass zwischen den d-Orbitalen π -Orbitale der Liganden liegen können und sich somit die Photophysik der Iridium-Komplexe viel besser über die Wahl der Liganden beeinflussen lässt als bei den Ruthenium-Komplexen, bei denen die d-Orbitale meist die höchsten besetzten und die niedrigsten unbesetzten Orbitale sind.

Von besonderem Interesse ist in dieser Arbeit die Anwendung des Bisphenylpyrazolphenyldipyrriniridium(III)-Komplexes für die Photovoltaik bzw. in farbstoffsensibilisierten Solarzellen. Dafür sollen die verschiedenen photophysikalischen Verhaltensweisen wie z.B. das Absorptions- und Emissionsverhalten quantenchemisch untersucht werden.

Verschiedene bis-cyclometallierte Dipyrrin-Iridium(III)-Komplexe, darunter der Bisphenylpyrazolphenyldipyrriniridium(III)-Komplex, wurden bereits von der Gruppe um Mark E. Thompson untersucht. Sie fanden heraus, dass die Prozesse, die sowohl die elektrochemischen Eigenschaften als auch die Phosphoreszenz dominieren, auf dem Dipyrrin-Liganden zentriert sind. Für die Phosphoreszenz ergaben sich interne Quantenausbeuten von bis zu 11,5% und für OLEDs basierend auf bis-cyclometallierten Dipyrrin/Iridium-Komplexen externe Quantenausbeuten von bis zu 1%. Das Interesse der Gruppe lag also hauptsächlich auf der Anwendung der Komplexe für OLEDs [Hanson et al., 2010].

Der Einsatz von cyclometallierten Iridium-Komplexen in der Photovoltaik wird von Christoph Lambert und seinen MitarbeiterInnen untersucht. Ausführlich haben sie sich dabei schon den kationischen Iridium-Komplexen gewidmet [Geiß et al. 2009]. Für den Einsatz als Farbstoff in farbstoffsensibilisierten Solarzellen muss der Farbstoff nach der Absorption in einen möglichst langlebigen Zustand übergehen, sodass das angeregte Elektron auf ein Akzeptormolekül übertragen werden kann und es zu einer Ladungstrennung kommt.

Für ein besseres Verständnis des Komplexes sollte diese Arbeit sorgen und so konnte auch nachgewiesen werden, dass es sich bei dem niedrigsten Triplett um einen ligandenzentrierten

(ligand centered = LC) Zustand mit einer sehr langen Lebensdauer handelt. Johannes Klein aus der Gruppe von Christoph Lambert konnte im Rahmen seiner Doktorarbeit den Bisphenylpyrazolphenyldipyrriniridium(III)-Komplex so mit einem Akzeptor und zwei Donoren kombinieren, dass bei Anregung mit Licht mit der Wellenlänge von 480 nm, was dem Absorptionsmaximum des Iridium-Komplexes entspricht, ein Übergang aus dem LC-Triplett in einen ladungstrennten Zustand erreicht werden konnte [Klein et al., 2013].

2 Theorie

2.1 Dichtefunktionaltheorie

Die Idee der Dichtefunktionaltheorie ist es, die Abhängigkeit von $3N$ Koordinaten, wobei N die Anzahl der Elektronen ist, wie sie bei wellenbasierten Theorien gegeben ist, auf 3 Koordinaten zu verringern, da die Elektronendichte nur von drei Koordinaten abhängt. Für das Energiefunktional kann man vom elektronischen Hamilton-Operator ausgehen:

$$H = T + V_{ee} + V_{ext} \quad (1)$$

T entspricht dabei dem Operator der kinetischen Energie der Elektronen, V_{ee} dem Operator der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und V_{ext} dem Operator der Kern-Elektron-Wechselwirkung wie sie Gleichung 2 bis 4 aufgeführt sind:

$$T = \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(r) \nabla \psi(r) dr \quad (2)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{\psi^*(r) \psi^*(r') \psi(r) \psi(r')}{|r - r'|} dr' \quad (3)$$

$$V_{ext} = \int v(r) \psi^*(r) \psi(r) dr \quad (4)$$

Hohenberg-Kohn-Theoreme

Wie Hohenberg und Kohn beweisen konnten, kann jedem externen Potential $v(r)$ genau eine Dichte zugeordnet werden, bzw. umgekehrt bestimmt jede Dichte genau ein Potential, worüber sich dann, da der Hamilton-Operator vollständig bekannt ist, die Mehrelektronenwellenfunktion bestimmen lässt [Hohenberg et al., 1964]. Daraus folgt, dass sich letztendlich alle Observablen des Systems als Funktionale der Dichte darstellen lassen.

Für die Gesamtenergie lässt sich demnach schreiben:

$$E[\rho(r)] = \langle \psi | H[\rho(r)] | \psi \rangle = \langle \psi | T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] | \psi \rangle + \int v(r) \rho(r) dr \quad (5)$$

Die Energie des Grundzustands ließe sich nun, wie Hohenberg und Kohn zeigen konnten, theoretisch über das Variationsprinzip bestimmen [Hohenberg et al., 1964]. Für eine Testdichte und

deren Testwellenfunktion gilt:

$$\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = \int v(r) \tilde{\rho}(r) + T[\tilde{\rho}] + V[\tilde{\rho}] = E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] \quad (6)$$

Führt man die Nebenbedingung, dass das Integral der Elektronendichte die korrekte Anzahl Elektronen N ergibt

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

mithilfe des Lagrange-Multiplikators μ ein, so kann folgende Gleichung für die Stationarität der Energie aufgestellt werden:

$$\delta E[\rho(r)] - \mu \delta \left(\int \rho(r) dr - N \right) = 0 \quad (8)$$

Für μ erhält man dann die Gleichung [Perdew et al., 2003]:

$$\mu = v(r) + \frac{\delta T}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta V_{ee}}{\delta \rho(r)} \quad (9)$$

Wäre die genaue Form der Funktionale $T[\rho]$ und $V_{ee}[\rho]$ bekannt, könnte man nun die Grundzustandselektronendichte und somit die Grundzustandswellenfunktion ermitteln. Da dies nicht der Fall ist, kann man bisher allerdings nur von verschiedenen Näherungen ausgehen.

Kohn-Sham-Formalismus

Der Kohn-Sham-Formalismus geht von einem Hartree-Fock ähnlichen Ansatz aus. Für die Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen werden die Kohn-Sham-Determinanten φ eingeführt. Zudem geht man von nicht-wechselwirkenden Elektronen aus, wodurch eine Separation in Eielektronengleichungen möglich wird [Kohn et al.]. Für die kinetische Energie und die Elektronendichte lassen sich dann folgende Ausdrücke aufstellen:

$$T_{KS} = \sum_N \left\langle \varphi_N(r) \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_N(r) \right\rangle \quad (10)$$

$$\rho(r) = \sum_N |\varphi_N(r)|^2 \quad (11)$$

Die Kohn-Sham-Einelektronengleichungen lauten dann:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}[\rho(r)]\right)\varphi(r) = \varepsilon \cdot \varphi(r) \quad (12)$$

Das Kohn-Sham-Potential $v_{KS}[\rho(r)]$ setzt sich aus verschiedenen Anteilen zusammen [Nogueira et al., 2003]:

$$v_{KS}[\rho(r)] = v_{ext}(r) + v_{hartree}[\rho(r)] + v_{XC}[\rho(r)] \quad (13)$$

Das Potential $v_{ext}(r)$ entspricht dem Wechselwirkungspotential zwischen Kernen und Elektronen. Das nächste Potential $v_{hartree}[\rho(r)]$ entspricht der Selbstwechselwirkung der Elektronen:

$$v_{Hartree}[\rho(r)] = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (14)$$

Das letzte Potential $v_{XC}[\rho(r)]$ ist das Austausch-Korrelations-Potential, die Ableitung des Austauschkorrelationsfunktionals E_{XC} nach der Dichte:

$$v_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} \quad (15)$$

Formal gesehen enthält das Austauschkorrelationsfunktional die Differenz zwischen der wahren kinetischen Energie $T[\rho(r)]$ und der kinetischen Energie des nicht-wechselwirkenden Systems $T_{KS}[\rho(r)]$ sowie zwischen den wahren Elektron-Elektron-Wechselwirkungen und der Coulomb-Wechselwirkung:

$$E_{XC}[\rho(r)] = (T[\rho(r)] - T_{KS}[\rho(r)]) + (V[\rho(r)] - J[\rho(r)]) \quad (16)$$

Für die Energie kann man also schreiben:

$$E[\rho(r)] = - \sum_N \left(\int \frac{1}{2} \psi_N^*(r) \nabla^2 \psi_N(r) dr \right) + \int v_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (17)$$

$$+ \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{XC}$$

Für das Austauschkorrelationsfunktional gibt es verschiedene Näherungsansätze. Der einfachste Ansatz ist die Local Density Approximation (LDA), die lokale Dichte-Näherung. Der Ansatz geht von einem homogenen, nicht-wechselwirkenden Elektronengas aus. Eine Verbesserung gegenüber dieser Näherung stellt die Generalized Gradient Approximation (GGA), die zur Beschreibung der veränderlichen Elektronendichte auch einen Gradienten der Elektronendichte enthält, dar. Die heutzutage am meisten genutzten Funktionale sind die sogenannten Hybridfunktionale, die zusätzlich zu LDA- bzw. GGA-Anteilen noch einen Anteil exakter Hartree-Fock-Austauschenergie enthalten.

Die Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen erfolgt iterativ aufgrund der Abhängigkeit der Funktionale von der Elektronendichte.

Als Start-Elektronendichte $\rho_0(r)$ kann man z.B. von den Elektronendichten der Atome ausgehen [Nogueira et al., 2003]:

$$\rho_0(r) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(r - R_{\alpha}) \quad (18)$$

mit

ρ_{α} = Elektronendichte für Kern α

R_{α} = Position Kern α

Ausgehend von $\rho_0(r)$ kann dann das Potential $v_{KS}[\rho(r)]$ bestimmt werden. Anschließend wird die Kohn-Sham-Gleichung gelöst, wodurch man neue Orbitale erhält, die wiederum zur Bestimmung der Elektronendichte genutzt werden. Davon ausgehend kann ein verbessertes $v_{KS}[\rho(r)]$ berechnet werden. Der ganze Vorgang wird bis zur Konvergenz betrieben.

2.2 TDDFT

Da sich reine Dichtefunktionaltheorie nur für Grundzustandseigenschaften eignet, muss man für angeregte Zustände andere Methoden wählen, wie z.B. die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

(engl. Time-Dependent Density Functional Theory, TDDFT). TDDFT kann als eine Erweiterung der Dichtefunktionaltheorie gesehen werden. Die Grundprinzipien sind dieselben wie bei DFT, so konnten Runge und Gross zeigen, dass auch für TDDFT jedes (zeitabhängige) Potential zu genau einer Dichte führt und somit auch bei TDDFT alle Eigenschaften des Systems Funktionale der Dichte sind [Runge et al., 1984]. Da man in Fall von TDDFT allerdings von der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = H\Psi \quad (19)$$

ausgeht und die Energie keine konservative Größe mehr ist, kann man diese nicht mehr über das Variationsprinzip minimieren. Man kann jedoch die Lösung suchen, für die die quantenmechanische Wirkung $A[\varphi]$ stationär wird [Marques et al., 2003]:

$$A[\varphi] = \int_{t_0}^{t_1} \varphi(t) \cdot i \frac{d}{dt} - H(t) \varphi(t) dt = 0 \quad (20)$$

2.3 DFT/MRCI

Für die Berechnung von Absorptionsspektren eignet sich besonders die DFT/MRCI-Methode. Dies ist eine Kombination der Dichtefunktionaltheorie mit dem Ansatz der Multireferenz-Konfigurationswechselwirkung (MRCI). Da die angeregten Zustände Anteile von mehreren Elektronenkonfigurationen besitzen, wird bei der Methode der Konfigurationswechselwirkung die Wellenfunktion als Linearkombination gewichteter Anteile verschiedener Konfigurationen aufgestellt und die Koeffizienten c variationell bestimmt:

$$\Phi_0 = c_0 \Psi_0 + \sum_{ar} c_{ar} \Psi_{ar} + \sum_{a<b,r<s} c_{arbs} \Psi_{arbs} + \dots \quad (21)$$

Die Referenzdeterminante ist in diesem Fall Ψ_0 . Einfachanregungen aus einem besetzten Orbital a in ein unbesetztes Orbital r wird durch die Determinante Ψ_{ar} beschrieben, Doppelanregungen durch die Determinante Ψ_{arbs} usw. Werden alle möglichen Anregungen berücksichtigt, spricht man von Full CI. Für größere Moleküle ist dies aber aufgrund des hohen Rechenaufwands nicht möglich und man beschränkt sich deshalb z.B. auf Einfach- und Zweifachanregungen bzw. man schränkt auch die Anzahl der Orbitale ein, aus denen bzw. in die angeregt wird.

Bei der Multireferenz-Konfigurationswechselwirkung geht man nicht mehr nur von einer Referenzdeterminante aus. Stattdessen werden die von der Grundzustandsreferenzdeterminante aus gebildeten Konfigurationen wiederum als neue Referenzdeterminanten für weitere Anregungen genommen usw.

Eine Kombination der Dichtefunktionaltheorie und Konfigurationswechselwirkungsmethode erlaubt es, sich die Vorteile beider Methoden zunutze zu machen. Die Dichtefunktionaltheorie erfasst die dynamische Korrelation gut, während die MRCI-Methode vor allen Dingen die statische Korrelation besonders gut erfasst. Die Doppeltzählung von Korrelation-Effekten, die sich dadurch ergeben kann, dass diese Effekte sowohl in Diagonal- als auch Außerdiagonaltermen der Matrix berücksichtigt werden, wird dadurch vermieden, dass die Außerdiagonalterme für Konfiguration-Zustandsfunktionen mit einem großen Energieunterschied auf null skaliert werden [Grimme et al., 1999].

Mit DFT bzw. TDDFT lassen sich z.B. gute Gleichgewichtsgeometrien optimieren, für die Berechnung von Absorptionsspektren ist die Methode allerdings häufig nicht so gut geeignet. Ausgehend von den mit DFT berechneten Strukturen lassen sich die Spektren aber anschließend mit der MRCI-Methode berechnen.

2.4 Lösungsmittelleffekte

Lösungsmittel können die verschiedensten Einflüsse auf die gelösten Moleküle haben. Für diese Arbeit von Bedeutung ist vor allem der Effekt des Lösungsmittels auf das Absorptionsspektrum. Dieser Effekt wird auch Solvatochromie genannt. Abhängig von der Polarität des Lösungsmittels und des gelösten Moleküls kann es zu Verschiebungen der Absorptionsbanden kommen. Als Maß für die Polarität des Lösungsmittels wird allgemein die Dielektrizitätskonstante angesehen, während man beim gelösten Molekül das Dipolmoment betrachtet. Je polarer das Lösungsmittel ist, desto besser werden polare Zustände, d.h. Zustände mit einem großen Dipolmoment, stabilisiert. Entsprechend werden eher unpolare Zustände umso mehr destabilisiert, umso polarer das Lösungsmittel ist. Das bedeutet, dass bei den ersteren die entsprechenden Absorptionsbanden im Fall einer Einbringung in ein Lösungsmittel mit größerer Polarität rotverschoben werden, während die Banden der letztgenannten blauverschoben werden [Liptay, 1969].

Da es zu aufwendig wäre die Lösungsmittelleffekte explizit, d.h. durch Einbringungen von Lösungsmittelmolekülen in die Optimierung, zu behandeln, wurden verschiedene Modelle entwickelt, um Lösungsmittelleffekte zu nähern.

Conductor-like Screening Model (COSMO)

COSMO [Klamt et al., 1993] gehört zu den dielektrischen Kontinuumsmodellen, d.h. das Lösungsmittel wird vereinfacht als dielektrisches Kontinuum angesehen und die Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Molekül und dem Lösungsmittel auf elektrostatische Wechselwirkungen reduziert. Das gelöste Molekül wird also von einem dielektrischen Kontinuum umgeben und befindet sich in einer Art „Aushöhlung“ (engl. cavity). Es wird dabei davon ausgegangen, dass es Bereiche für das gelöste Molekül gibt, an die das Lösungsmittelmolekül nicht herankommt. Unterteilt wird dabei in eine Oberfläche, die für den Mittelpunkt eines Lösungsmittelmoleküls und eine Oberfläche, die für die Ladung eines Lösungsmittelmoleküls erreichbar ist. Für die Betrachtung der elektrostatischen Wechselwirkung geht man von der Poisson-Gleichung aus [Tomasi et al., 2005]:

$$-\nabla[\varepsilon(r)V(r)] = 4\pi\rho_M(r) \quad (22)$$

Das Potential $V(r)$ ist dabei die Summe aus dem Potential V_M , das durch die Ladungsverteilung des gelösten Moleküls ρ_M gegeben ist, und V_R , das durch die Polarisation des dielektrischen Kontinuums zustande kommt. Dieses Potential V_R wird bei COSMO als Verteilung einer Ladung auf der Oberfläche der „Höhle“ angesehen. Das elektrische Kontinuum wird nun als idealer Leiter mit $\varepsilon = \infty$ angesehen, sodass auf der Oberfläche $V(r) = 0$ ist. Das hat zur Folge, dass die Ladungsverteilung auf der Oberfläche nicht mehr vom Gradienten des elektrostatischen Potentials sondern von dessen lokalem Wert bestimmt ist. Um an die Oberflächenladung unter Berücksichtigung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zu kommen, wird die zuvor gefundene „ideale“ Ladung mit einem Faktor multipliziert, der empirisch ermittelt wurde.

2.5 Spin-Bahn-Effekte

Bei der Untersuchung der Photophysik des Bis-phenylpyrazolphenyldipyrriniridium(III)-Komplexes ist es unerlässlich auch Spin-Bahn-Kopplungseffekte zu berücksichtigen. Die Kopplung des magnetischen Moments des Spins mit dem des Bahndrehimpulses hat nicht nur Auswirkung auf die energetische Lage der Zustände zueinander, sondern bewirkt auch, dass Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität, das sogenannte Intersystem Crossing (ISC), das bei nicht-relativistischer Betrachtung verboten ist, möglich wird. Da die Spin-Bahn-Kopplung ein relativistischer Effekt ist, der bei nicht-relativistischen Theorien nicht mitberücksichtigt wird, muss für die Untersuchung von Spin-Bahn-Effekten ein Spin-Bahn-Operator eingeführt werden. In der

relativistischen Dirac-Theorie ergeben sich Spin und Spin-Bahn-Kopplung intrinsisch. Da sie aber eine Einteilchen-Theorie ist, müssen zum Hamilton-Operator der Dirac-Theorie noch weitere Terme hinzugefügt werden, um ein Mehrteilchen-System beschreiben zu können. Der Dirac-Coulomb-Breit-Operator beinhaltet z.B. neben dem Dirac-Hamilton-Operator noch einen (nicht-relativistischen) Coulomb-Term und Korrekturterme für die Retardierung und die magnetischen Wechselwirkungen der Elektronen [Marian, 2012][Balasubramanian, 1997]. Es handelt sich hierbei um einen Vier-Komponenten-Hamilton-Operator, d.h. es werden α - und β -Spins sowohl der elektronischen als auch der positronischen Komponenten berücksichtigt. Entfernt man die positronischen Komponenten und führt einige Transformationen durch so gelangt man zum Breit-Pauli-Operator. Dieser wurde ursprünglich schon 1927, d.h. bevor Dirac seine Theorie entwickelt hatte, von Pauli hergeleitet. Er ging dabei aber von einem externen elektrischen und magnetischen Feld aus. Bei der Herleitung ausgehend von der Dirac-Coulomb-Breit-Gleichung kommt man ohne externes Feld aus. Der Breit-Pauli-Spin-Bahn-Operator besteht aus einem Eielektronen-Operator und einem Zweielektronen-Operator und koppelt den Spin mit dem Bahndrehimpuls [Marian, 2012]:

$$H_{SO} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{r_{iI}^3} \cdot (r_{iI} \times p_i) \cdot s_i \quad (23)$$

$$- \frac{1}{2m_e^2 c^2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}^3} \cdot (r_{ij} \times p_i) \cdot (s_i + 2s_j)$$

mit

i u. j: Elektronenindizes

Z_I : Ladung am Kern I

m_e : Masse des Elektrons

c: Lichtgeschwindigkeit

Der erste Term koppelt den Spin eines Elektrons mit dem seinem Bahndrehimpuls, den es durch Kreisen im Feld des Kerns I erhält. Der zweite Term enthält zum einen die Wechselwirkung vom Spin des Elektrons i mit dem elektrischen Feld von Elektron j und koppelt zum anderen den Spin von Elektron i mit dem Bahndrehimpuls von Elektron j bzw. umgekehrt.

Da für schwere Elemente der Anteil des Zweielektronen-Terms eher gering ist, bietet es sich an, diesen nicht genau zu berechnen, sondern von Näherungen auszugehen. Eine Möglichkeit ist z.B. die Mean-Field-Näherung, bei der zum einen die Elektronen in den kernnahen Orbitale „eingefroren“ werden (frozen-core Näherung) und zum anderen sowohl die

Zweielektronenwechselwirkung der Valenzorbitale als auch über die Spin-Komponenten gemittelt wird [Marian, 2012].

2.6 Effektive Kernpotentiale

Eine weitere Möglichkeit relativistische Effekte in die Berechnung einzuführen, bieten die relativistischen effektiven Kernpotentiale. Wie bei den nicht-relativistischen Kernpotentialen werden hierbei die Elektronen in kernnahe Elektronen (Rumpfelektronen) und Valenzelektronen unterteilt, wobei sich die Entscheidung, welche der Elektronen als Rumpfelektronen angesehen werden, bei den verschiedenen effektiven Kernpotentialen jeweils unterscheiden. Die Wechselwirkungen der Rumpfelektronen, die in chemischer Hinsicht als eher unwichtig gelten, werden durch ein effektives Potential ersetzt. Dies hat den Vorteil, dass der Rechenaufwand deutlich vermindert wird. Des Weiteren können über das effektive Kernpotential relativistische Effekte wie z.B. die Masse-Geschwindigkeits-Beziehung mitberücksichtigt werden. Da bei schweren Elementen die Geschwindigkeit der Elektronen in Kernnähe nahezu der Lichtgeschwindigkeit entspricht, kann hier die relativistische Beziehung zwischen Masse und Geschwindigkeit nicht vernachlässigt werden. Die Masse des 1s-Elektrons nimmt zu, was bedeutet, dass auch die Anziehung zwischen dem Kern und dem 1s-Elektron zunimmt. Das 1s-Orbital kontrahiert also und da die Orthogonalität der Orbitale erhalten bleiben muss, kontrahieren auch alle anderen s-Orbitale, wodurch alle Elektronen mit $l > 0$ besser vom Kern abgeschirmt sind und größer werden.

Für die Valenzelektronen im Potential der Rumpfelektronen kann der Valenz-Hamilton-Operator H_v aufgestellt werden [Christiansen et al., 1985]:

$$H_v = \sum_{\mu=1}^{n_v} \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 + \sum_{\alpha} \left(-\frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha\mu}} + U_{\alpha}^{ECP} \right) \right] + \sum_{\mu > \nu}^{n_v} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (24)$$

mit

n_v : Anzahl Valenzelektronen

Z_{α} : Kernladung von Atom α

$r_{\alpha\mu}$: Abstand Kern-Elektron

U_{α}^{ECP} : (skalar)relativistisches Potential der Rumpfelektronen von Atom α

Ausgangspunkt für die viele relativistische effektive Kernpotentiale ist die Dirac-Hartree-Fock-

Gleichung. Zunächst wird die Wellengleichung in einen Teil für die Kernelektronen und einen Teil für die Valenzelektronen separiert:

$$\Psi = A(\psi_{K1} \dots)(\psi_{v1} \dots) \quad (25)$$

Dann kann die Energie unterteilt werden in einen Term für die Kernelektronen E_K , eine für die Valenzelektronen E_v und einen der die Wechselwirkungen zwischen Kern- und Valenzelektronen beschreibt E_{Kv} :

$$E = E_K + E_v + E_{Kv} \quad (26)$$

E_v und E_{Kv} lassen sich zusammenfassen mithilfe eines modifizierten Hamiltonoperators H_v^{rel} und den Wellenfunktionen der Valenzelektronen ψ_v^{rel} [Christiansen et al., 1985]:

$$E_v + E_{Kv} = \langle \psi_v^{rel} | H_v^{rel} | \psi_v^{rel} \rangle \quad (27)$$

mit H_v^{rel} :

$$H_v^{rel} = \sum_v \left\{ h_d(v) + \sum_K [J_K(v) - K_K(v)] \right\} + \sum_{v > v'} \frac{1}{r_{vv'}} \quad (28)$$

Die Einelektronen-Gleichungen für die Valenzelektronen lauten dann:

$$\left[h_D + \sum_K (J_K - K_K) \right] \psi_v = \varepsilon_v \psi_v + \sum_K \psi_K \varepsilon_{Kv} \quad (29)$$

Mithilfe des Operators P für die Projektion der Rumpfelektronen

$$P = \sum_K |\psi_K\rangle \langle \psi_K| \quad (30)$$

kann entsprechend des nichtrelativistischen Formalismus von Phillips-Kleinman ein Potential der Form

$$U^{Kern} = \sum_K (J_K - K_K) + V_{RGPK} \quad (31)$$

aufgestellt werden, wobei V_{RGPK} das Phillips-Kleinman-Pseudopotential ist [Lee et al., 1977]:

$$V^{RGPK} = -PH_v^{rel} - H_v^{rel}P + PH_v^{rel}P + \varepsilon_v P \quad (32)$$

Geht man nun vom effektiven relativistischen Hamilton-Operator der Pauli-Näherung, der die positronischen Komponenten vernachlässigt, aus

$$H_{eff}^{rel}(r) = H_0(r) + H_m(r) + H_D(r) + H_{SO}(r) \quad (33)$$

mit

H_0 : nichtrelativistischer Hamilton-Operator

H_m : Masse-Geschwindigkeitsterm

H_D : Darwin-Term

H_{SO} : Spin-Bahn-Operator

und fasst alle relativistischen Effekte sowie alle Wechselwirkungen zwischen den Valenz- und den Rumpforbitalen in das effektive Kernpotential so gelangt man zu einer Gleichung der oben gezeigten Form. Dies ist möglich, da der Anteil der positronischen Komponenten und alle direkten relativistischen Effekte für die Valenzelektronen klein sind [Lee et al., 1977].

Ist das Kernpotential in Gleichung (23) ein relativistisches Potential enthält es also alle relativistischen Effekte, die auch der Dirac-Operator erfasst. Bei einem skalarrelativistischen Potential sind alle Effekte bis auf die Spin-Bahn-Kopplung enthalten.

3 Methoden

Die Startgeometrie wurde mit dem Programm Spartan [Spartan'08] erstellt. Die Geometrie-Optimierungen wurden mit DFT [Arnim et al., 1998] bzw. TDDFT [Furch et al., 2002] und dem TURBOMOLE-Programm Version 5.10 und 6.3 durchgeführt [TURBOMOLE][Ahlrichs et al., 1989]. Als Funktional wurde das PBE0-Funktional [Perdew et al., 1996][Adamo et al., 1999], das über 25% Hartree-Fock-Austausch verfügt, und als Basissatz der def-SV(P) Basissatz [Schäfer et al., 1992][Eichkorn et al. 1997] des Turbomole-Pakets verwendet. Zudem wurde für das Iridium das dazugehörige skalar-relativistische effektive Kernpotential def-ecp [Andrae et al., 1990] benutzt. Die Schwingungsanalyse wurde mit dem analytischen aoforce [Deglmann et al., 2002a] [Deglmann et al., 2002b] bzw. bei den Optimierungen mit Lösungsmittel und den angeregten Zuständen mit dem numerischen SNF Version 5.0.0 [Neugebauer et al, 2002] durchgeführt.

Das Lösungsmittel Acetonitril wurde mithilfe des Conductor-like Screening Model (COSMO) berücksichtigt. Als Dielektrizitätskonstante wurde entsprechen $\epsilon = 36$ (298 K) gewählt [Rana et al., 2011].

Für die DFT/MRCI-Rechnungen wurde das BH-LYP-Funktional [Becke et al., 1993][Lee et al., 1988], das 50 % Hartree-Fock-Anteil hat, eingesetzt, da keine anderen Funktionale implementiert sind. Es wurden jeweils die untersten 43 und die obersten 227 an der Grundzustandsgeometrie und die obersten 174 für Geometrien der angeregten Zustände eingefroren. Es wurden an der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands bei der Rechnung im Vakuum 21 Singulett-Wurzeln in A-Symmetrie und 20-Wurzeln in B-Symmetrie sowie je 20 Triplett-Wurzeln in A- und B-Symmetrie gerechnet. Für die Rechnung mit Acetonitril wurden 41 Singulett- und 41 Triplett-Wurzeln berechnet. Um den Rechenaufwand zu verringern wurden für die Rechnungen an den Geometrien der angeregten Zustände nur je 21 Singulett- und 20 Triplett-Wurzeln gerechnet. Die Abweichungen von den Rechnungen mit 41 bzw. 40 Wurzel sind klein genug, dass dies möglich ist, wie eine Vergleichsrechnung an der Grundzustandsgeometrie mit Acetonitril mit 21 statt mit 41 Singulett-Wurzeln zeigte (vgl. Tab. A 8).

Für das Franck-Condon-Profil der Emission vom T_1 in den S_0 wurde das VIBES-Programm [Etinki, 2011] verwendet. Als Dämpfungsfaktoren wurden 1 cm^{-1} , 10 cm^{-1} und 100 cm^{-1} eingesetzt.

Für die Berechnung der Spin-Bahn-Effekte kam das SPOCK.CI-Programm zu Einsatz [Kleinschmidt et al., 2006]. Spin-Bahn-Rechnungen wurde ausschließlich an der T_1 -Geometrie durchgeführt.

4 Ergebnisse

Zunächst wurden zum Vergleich die Geometrien von Bis-phenylpyrazolphenyldipyrirridium(III) (Phenyl-Komplex), Bis-phenylpyrazolmethyldipyrirridium(III) (Methyl-Komplex) und Bis-phenylpyrazoldipyrirridium(III) (Wasserstoff-Komplex) (s. Abb. 1) im Grundzustand optimiert und anschließend an der Grundzustandsgeometrie MRCI-Rechnungen zur Bestimmung des vertikalen Anregungsspektrums durchgeführt und zwar sowohl im Vakuum als auch in Acetonitril. Hätten sich zwischen dem Phenyl-Komplex und dem Methyl- oder Wasserstoff-Komplex nur geringe Abweichungen gezeigt, wären die weiteren Rechnungen zur Vereinfachungen mit einem der beiden letztgenannten Komplexe weitergeführt worden.

Es zeigt sich, dass die Spektren im Bereich zwischen 15000 und 30000 cm^{-1} relativ gut miteinander übereinstimmen (s. Abb. 2). Es zeigt sich jedoch auch, dass die berechneten Wellenzahlen und Oszillatorstärken des Methyl- und des Wasserstoff-Komplexes besonders im Bereich oberhalb von 30000 cm^{-1} von denen für den Phenyl-Komplex abweichen. Vergleicht man z.B. die Spektren in Acetonitril für die drei Moleküle, sieht man sofort die Unterschiede.

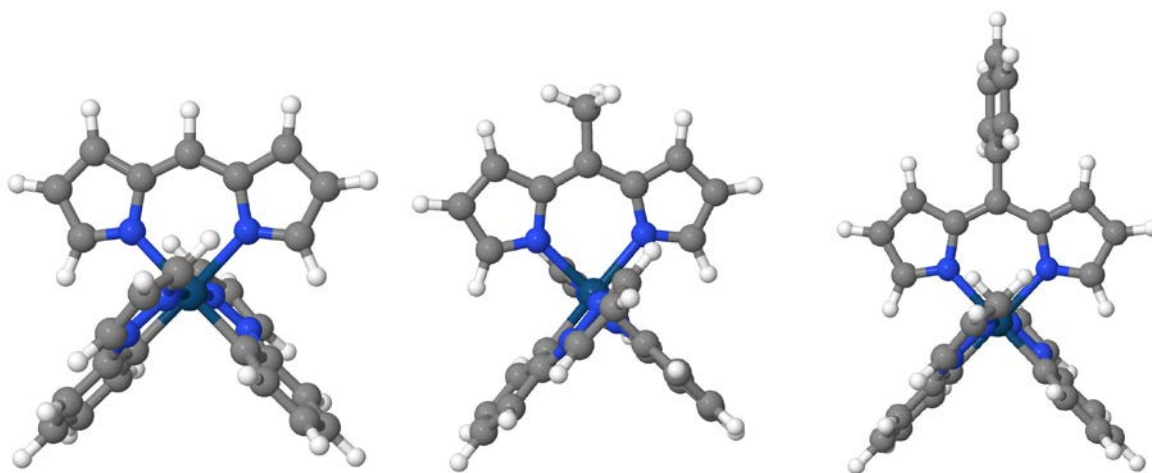


Abbildung 1: Strukturen Wasserstoff-, Methyl- und Phenyl-Komplexes

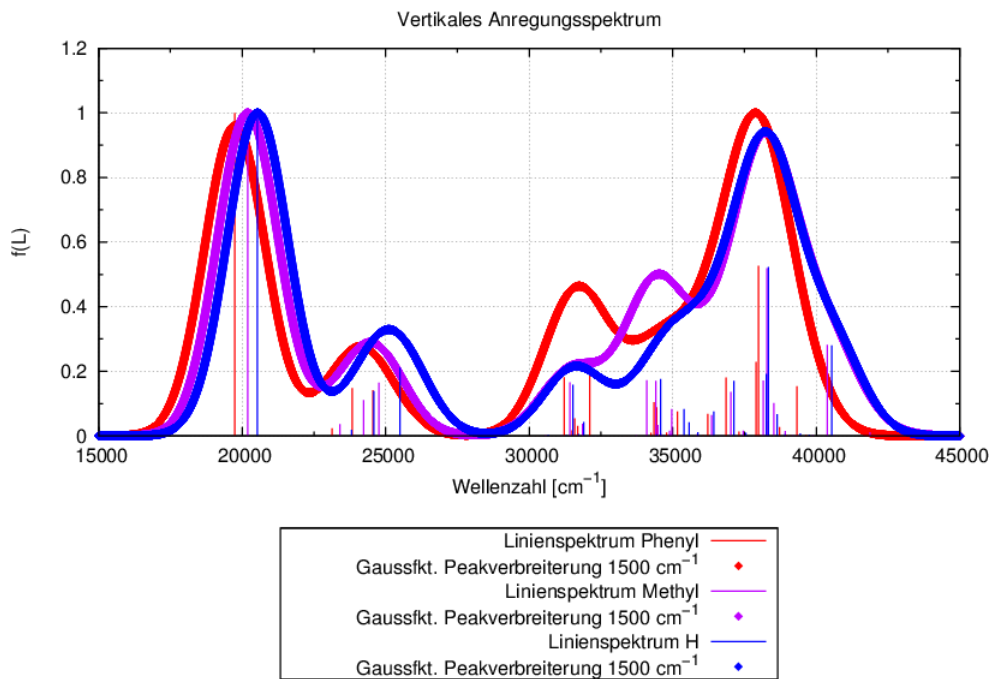


Abbildung 2: Absorptionsspektren für verschiedene Substituenten am Dipyrrin-Liganden: Phenyl (rot), Methyl (violett) und Wasserstoff (blau)

Der Phenyl-Komplex weist bei ca. 31500 cm⁻¹ ein relativ hohes Absorptionsmaximum auf, während die Maxima vom Methyl- und Wasserstoffkomplex deutlich niedriger sind. Bei 35000 cm⁻¹ haben die Spektren für den Phenyl-Komplex und den Wasserstoffkomplex nur eine kleine Schulter, während es beim Methyl-Komplex ein deutliches Maximum gibt. Das Spektrum für den Phenyl-Komplex ist auch das einzige, das in Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum bei 31500 cm⁻¹ ein höheres Maximum zeigt als bei 24000 cm⁻¹ (s. Abb. 2). Gegen den Methyl-Komplex spricht des Weiteren, dass durch die Methyl-Gruppe die C₂-Symmetrie des Komplexes auf C₁-Symmetrie reduziert wird und man deshalb nicht mehr die Vorteile der C₂-Symmetrie nutzen kann. Da sich die Optimierung einiger Zustände des Phenyl-Komplexes als schwierig erwies, wurden auch einige Rechnungen an angeregten Zuständen des Wasserstoff-Komplexes durchgeführt. Da dies aber auch nicht zu besseren Ergebnissen führte, wurden diese Rechnungen nicht weiter verfolgt.

Deshalb sind die weiteren Betrachtungen auf den Phenyl-Komplex beschränkt.

4.1 Optimierte Geometrien

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Gleichgewichtsgeometrien des S₀-, des T₁- und des S₁-Zustandes ermittelt werden. Weitere Zustände wie der T₂, der T₃ und der S₄, die für die Betrachtung der Photophysik des Komplexes ebenfalls von Interesse wären, konnten leider nicht optimiert

werden, die Schwingungsfrequenzanalyse ergab stets kleine, imaginäre Frequenzen. Es dabei jedoch nicht auszuschließen, dass die imaginären Frequenzen darauf zurückzuführen sind, dass die Bestimmung der Schwingungsfrequenzen im SNF-Programm numerisch erfolgt. Keiner der Versuche, eine Geometrie ohne imaginäre Frequenzen zu optimieren, zeigte Erfolg, wie auch in Kapitel X am Beispiel der S_4 -Geometrie erläutert wird.

4.2 Die S_0 -Geometrie

Der Grundzustand des Komplexes ist ein Singulettzustand. Im Grundzustand besitzen Iridium(III)-Komplexe sechs d-Elektronen in low-spin Konfiguration. Die fünf d-Orbitale spalten im oktaedrischen Ligandenfeld in drei energetisch niedrigere t_{2g} und zwei energetisch höhere e_g Orbitale auf. Dies gilt jedoch nur für Komplexe mit O_h -Symmetrie. Der Bisphenylpyrazolphenyldipyrriniridium-Komplex weist jedoch keine O_h - sondern eine C_2 -Symmetrie auf. Zudem ist der Dipyrrin-Ligand im Vergleich zu den Phenylpyrazol-Liganden vom Iridium(III) abgerückt. Die d-Orbitale spalten also noch weiter auf, wobei das d_{xz} und das d_{yz} gegenüber dem d_{xy} , sowie das d_{z^2} gegenüber dem $d_{x^2-y^2}$ abgesenkt werden. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, spalten bei Iridium-Komplexen die d-Orbitale relativ weit auf und so hat das HOMO hier keinen d-Anteil sondern ist ein reines Liganden-Orbital. Zudem liegen die unbesetzten d-Orbitale energetisch sehr weit oben und wegen des Übergangsverbots zwischen d- und d^* -Orbitalen sind im Absorptionsspektrum ausschließlich $d-\pi^*$ - bzw. $\pi-\pi^*$ -Anregungen zu sehen sind. Abbildung 3 zeigt das Molekülorbital-Schema der S_0 -Geometrie in Acetonitril. Das HOMO ist wie erwähnt ein reines Liganden-Orbital, genau wie auch das LUMO. Das HOMO-1, HOMO-2 und HOMO-3 haben d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Anteile, aber auch Liganden-Orbital Anteile. Bei den MRCI-Rechnungen tauschen die Orbitale teilweise ihre Plätze (vgl. Tab. A 15). Die antibindenden d-Orbitale sind das LUMO+8 und das LUMO+11.

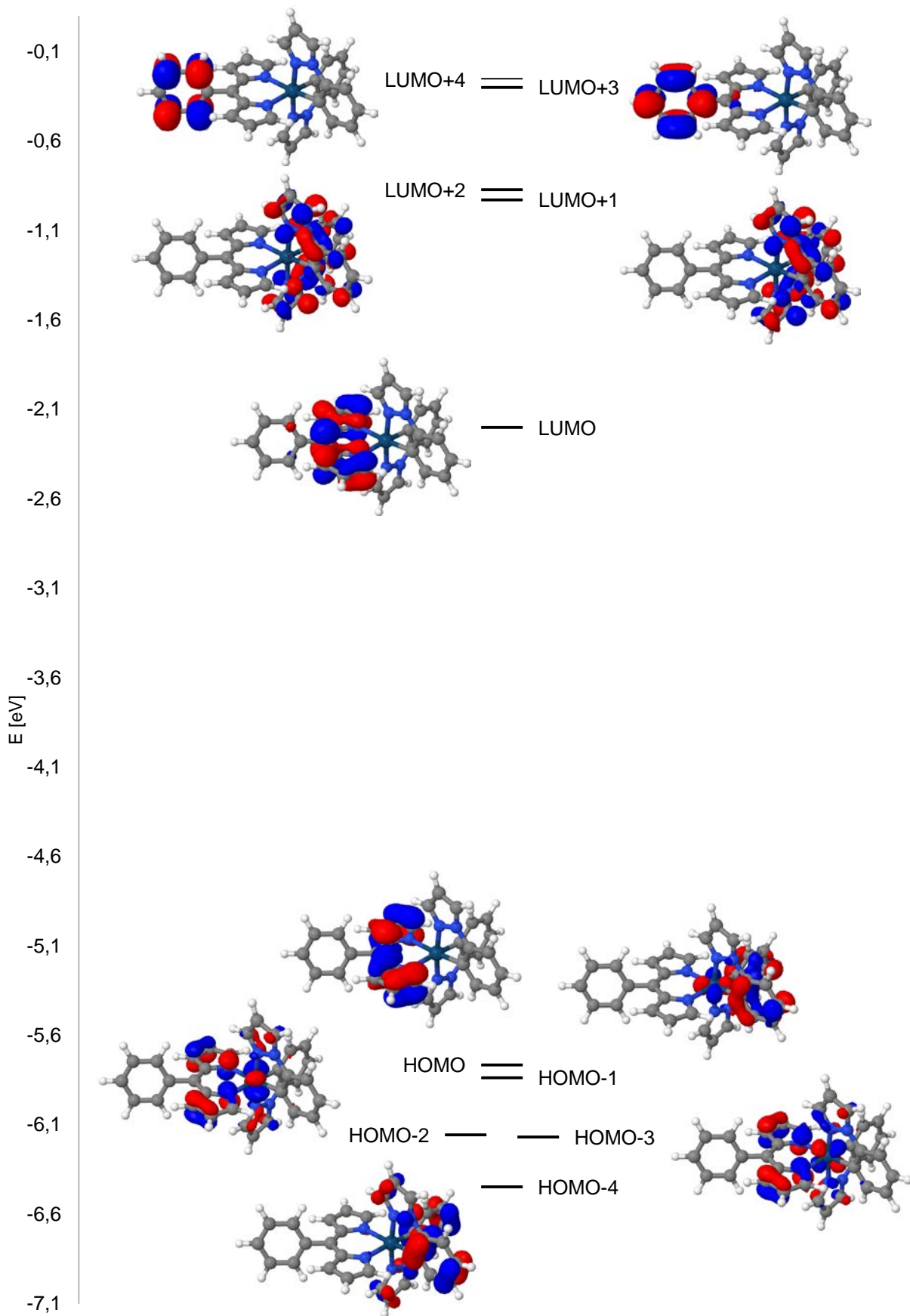


Abbildung 3: Molekülorbital-Schema für die S_0 -Geometrie in MeCN

4.2.1 Strukturen

Der S_0 wurde sowohl im Vakuum in C_2 -Symmetrie und in Acetonitril in C_1 -Symmetrie optimiert (s. Abb. 4). Die Geometrieparameter der gefundenen Strukturen stimmen fast vollständig überein. Als Beispiel sind in Tabelle 1 die Metall-Liganden-Bindungslängen und die Bindungslängen des Phenylpyrazol-Liganden aufgeführt. Betrachtet man die Metall-Liganden-Bindungslängen, erkennt man, wie schon erwähnt, dass der Dipyrrin-Ligand (Ir1-N38/39) im Vergleich zu den Phenylpyrazol-Liganden leicht vom Iridium(III) abgerückt ist.

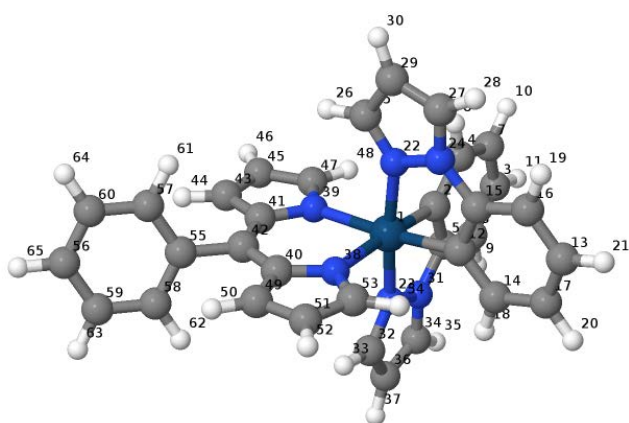


Abbildung 4: Struktur der S_0 -Geometrie mit Nummerierung der Atome

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen des S_0 für Vakuum und Acetonitril

	Vakuum	MeCN	Δ Vak.-MeCN
	Bindungslängen [Å]		[Å]
Ir1-N22/23	2,04	2,04	0
Ir1-N38/39	2,16	2,16	0
Ir1-C2/12	2,03	2,03	0
N22-N24	1,34	1,34	0
N24-C27	1,35	1,35	0
C27-C29	1,38	1,38	0
C29-C25	1,40	1,41	0,01
C25-N22	1,33	1,33	0
N24-C15	1,42	1,42	0
C15-C12	1,41	1,41	0
C12-C14	1,40	1,40	0
C14-C17	1,40	1,40	0
C17-C13	1,40	1,40	0
C13-C16	1,39	1,40	0,01
C16-C15	1,39	1,39	0

Im Dipyrrin-Liganden liegen die Abweichungen für die Bindungslängen wie beim Phenylpyrazol-Liganden bei höchstens 0,01 Å. Für die Bindungswinkel sind die Abweichungen ebenfalls klein. Bei den Metall-Liganden-Bindungswinkeln liegt die Abweichung bei höchstens 0,1°, im

Phenylpyrazol-Liganden bei höchstens $0,2^\circ$ und im Dipyrrin-Liganden ist die größte Abweichung $0,5^\circ$.

Es finden sich nicht viele experimentelle Geometriedaten für den Bisphenylpyrazolphenyldipyrriniridium(III)-Komplex. Die experimentellen Daten sind einem Artikel von Hanson et al. entnommen [Hanson et al., 2010]. Sie werden nur mit den berechneten Daten der Vakuum-Geometrie verglichen, da diese sich wie erwähnt, nicht stark von der in Acetonitril unterscheidet (Tabelle 2).

Die berechneten Geometriedaten stimmen, wie man der Tabelle entnehmen kann, relativ gut mit den experimentellen Werten überein. Bei den Bindungslängen liegt die größte Abweichung bei ca. $0,05 \text{ \AA}$ und bei den Bindungswinkeln bei ca. 1° .

Tabelle 2: Berechnete (für Vakuum) und experimentelle Geometriedaten

	calc.	exp.	Abweichung
Bindungslängen [\AA]			
Ir1-N22/23	2,04	2,010/2,016	0,03/0,024
Ir1-N38/39	2,16	2,124/2,111	0,036/0,049
Ir1-C2/12	2,03	2,02/2,021	0,01/0,009
Bindungswinkel [$^\circ$]			
N22-Ir1-C12	79,5	79,89	-0,39
N23-Ir1-C2	79,5	80,16	-0,66
N38-Ir1-N39	86,7	86,66	0,04
N22-Ir1-N23	174,4	173,36	1,04

4.2.2 Absorptionsspektren

Wie schon erwähnt wurden MRCI-Rechnungen sowohl für die Vakuum-Geometrien als auch mit dem Lösungsmittel Acetonitril durchgeführt.

Die MRCI-Rechnungen wurden mit 41 Singulett-Wurzeln bzw. 40 Triplett-Wurzeln berechnet. Der Übersichtlichkeit halber werden nur die Zustände betrachtet, die für die Photophysik von Bedeutung sind oder sein könnten. In den Tabellen 4 und 5 sind die Singulettanregungen aus der S_0 -Geometrie im Vakuum und Acetonitril aufgeführt. Es sind dabei alle Anregungen mit einer Oszillatorstärke ab 0,04 berücksichtigt sowie auch Anregungen mit geringeren Oszillatorstärken, die eine Entsprechung in der jeweils anderen Geometrie haben. Diese Anregungen prägen das Aussehen des Anregungsspektrums. Es sind die vertikalen Anregungsenergien in Wellenzahlen angegeben sowie für jeden Zustand die beiden größten Anteile an der Wellenfunktion mit dem jeweils zugehörigen MO-Übergang und der Art des Übergangs (kursiv gedrucktes hat nur einen

kleinen Anteil am jeweiligen MO).

Den größten Anteil an der Anregung in den S_1 macht mit 0,75 bzw. 0,74 der HOMO-LUMO-Übergang aus. Die Elektronendichte ist sowohl beim HOMO als auch beim LUMO ausschließlich auf dem Dipyrin-Liganden lokalisiert. Der S_1 hat also vor allem einen ligandenzentrierten Charakter. Die Zustände S_2 , S_3 , S_4 und S_5 bzw. S_7 haben überwiegend MLCT-Charakter, die übrigen aufgeführten Zustände wieder hauptsächlich LC-Charakter.

In Tabelle 3 sind die wichtigsten Triplettanregungen der Geometrie in Acetonitril aufgezeigt. Die Energie in Wellenzahlen ist die Differenz zwischen dem S_0 und dem jeweiligen Triplett, während sich die Oszillatorstärke auf den Übergang vom T_1 in die jeweiligen Triplett-Zustände bezieht. Der T_1 wird wie der S_1 über die HOMO-LUMO-Anregung erreicht und hat dementsprechend auch LC-Charakter. Der T_2 und der T_3 haben zum größten Teil MLCT-Charakter und liegen energetisch nah beieinander. Sie könnten für die Photophysik ebenfalls eine Rolle spielen. Die einzige Triplettanregung mit einer größeren Oszillatorstärke ist der Übergang in den T_7 .

Für den Vergleich zwischen dem berechneten Spektrum für Vakuum- und Acetonitrilumgebung (s. Abb. 5) sind in Tabelle 6 noch einmal die Zustände an der Vakuum-Geometrie und ihre Entsprechung an der Acetonitril-Geometrie aufgeführt. Dort wo Lücken sind, gibt es keinen entsprechenden Zustand. Zudem sind die Oszillatorstärken, die Dipolmomente, die Anregungswellenzahlen und Differenzen der Anregungswellenzahlen, sowie die Art des Übergangs gezeigt.

Tabelle 3: Triplettanregungen aus dem S_0 in MeCN

Zustand	Wellenzahl ($S_0 \rightarrow T_n$) [cm ⁻¹]	Oszillatorstärke f(L) ($T_1 \rightarrow T_n$)	MO-Übergang	Anteil Wellenfunktion	Art des Übergangs
T_1	14299		HOMO \rightarrow LUMO	0,87	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
T_2	21225	0,001	HOMO-4 \rightarrow LUMO HOMO-2 \rightarrow LUMO	0,58 0,11	$\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$, $\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
T_3	21429	0,001	HOMO-3 \rightarrow LUMO HOMO-8 \rightarrow LUMO	0,62 0,09	$\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$, $\pi(\text{dipy}, \text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
T_7	28237	0,131	HOMO-7 \rightarrow LUMO HOMO-11 \rightarrow LUMO	0,43 0,28	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$, $\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$

Tabelle 4: Singulettanregungen aus der S₀-Geometrie im Vakuum

Zustand	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Oszillatorstärke f(L)	MO-Übergang	Anteil Wellenfunktion	Art des Übergangs
S ₁	19683	0,487	HOMO → LUMO, HOMO-3 → LUMO	0,75 0,05	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$, $\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S ₂	24123	0,072	HOMO-4 → LUMO, HOMO-2 → LUMO	0,56 0,21	$\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$, $\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S ₃	24183	0,029	HOMO-1 → LUMO, HOMO-3 → LUMO	0,48 0,24	$\pi(\text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$, $\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S ₄	25230	0,049	HOMO-3 → LUMO, HOMO-1 → LUMO	0,47 0,26	$\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$, $\pi(\text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S ₅	30736	0,085	HOMO-1 → LUMO+1, HOMO-2 → LUMO+2	0,61 0,04	$\pi(\text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$, $\pi(\text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$
S ₁₁	32231	0,073	HOMO-7 → LUMO, HOMO-2 → LUMO	0,35 0,16	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$, $\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$
S ₁₂	32655	0,001	HOMO → LUMO+1, HOMO-4 → LUMO + HOMO → LUMO+1	0,69 0,05	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$, $\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$, $\pi(\text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$
S ₁₃	33012	0,000	HOMO → LUMO+2, HOMO-4 → LUMO + HOMO → LUMO+2	0,69 0,04	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$, $\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$, $\pi(\text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$
S ₁₄	33218	0,066	HOMO-9 → LUMO HOMO-7 → LUMO	0,28 0,16	$\pi(\text{dipy}, \text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$, $\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S ₁₆	33879	0,099	HOMO-4 → LUMO+2 HOMO-2 → LUMO+2	0,31 0,09	$\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$, $\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$
S ₂₀	34525	0,055	HOMO-3 → LUMO+1, HOMO-8 → LUMO+1	0,54 0,06	$\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$, $\pi(\text{dipy}, \text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$
S ₂₄	35595	0,042	HOMO-4 → LUMO+9 HOMO-4 → LUMO+2	0,17 0,14	$\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir})$, $\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$
S ₃₀	36819	0,045	HOMO-1 → LUMO+5, HOMO-6 → LUMO+2	0,36 0,12	$\pi(\text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$, $\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$
S ₃₃	37531	0,098	HOMO-2 → LUMO+1, HOMO-5 → LUMO+2	0,38 0,16	$\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$, $\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$
S ₃₄	37656	0,265	HOMO-2 → LUMO+2, HOMO-5 → LUMO+1	0,38 0,23	$\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$, $\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$
S ₃₇	38408	0,068	HOMO → LUMO+4, HOMO-7 → LUMO + HOMO → LUMO+4	0,52 0,09	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$, $\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S ₄₀	40041	0,132	HOMO-6 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+1	0,12 0,08	$\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi(\text{ppz})$, $\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$

Tabelle 5: Singulettanregungen aus der S₀-Geometrie in MeCN

Zustand	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Oszillator -stärke f(L)	MO-Übergang	Anteil Wellen- funktion	Art des Übergangs
S ₁	19748	0,482	HOMO → LUMO, HOMO-3 → LUMO	0,74 0,05	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$, $\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S ₂	23136	0,012	HOMO-1 → LUMO, HOMO-3 → LUMO	0,61 0,14	$\pi(\text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$, $\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S ₃	23838	0,071	HOMO-4 → LUMO, HOMO-2 → LUMO	0,61 0,14	$\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$, $\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S ₄	24558	0,068	HOMO-3 → LUMO, HOMO-1 → LUMO	0,59 0,12	$\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$, $\pi(\text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S ₇	31216	0,088	HOMO-1 → LUMO+1, HOMO-2 → LUMO+2	0,59 0,05	$\pi(\text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$, $\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$
S ₁₂	32106	0,104	HOMO-7 → LUMO, HOMO-9 → LUMO	0,48 0,10	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$, $\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$
S ₁₅	34344	0,050	HOMO → LUMO+1, HOMO-4 → LUMO+2	0,33 0,13	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$, $\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$
S ₁₆	34445	0,042	HOMO → LUMO+1, HOMO-4 → LUMO+2	0,33 0,12	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$, $\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$
S ₂₁	35165	0,036	HOMO-3 → LUMO+1, HOMO-4 → LUMO+2	0,52 0,06	$\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$, $\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$
S ₃₀	36862	0,087	HOMO-1 → LUMO+5, HOMO-6 → LUMO+2	0,36 0,09	$\pi(\text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$, $\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$
S ₃₂	37905	0,110	HOMO-2 → LUMO+1, HOMO-5 → LUMO+2	0,45 0,15	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$, $\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S ₃₃	37985	0,254	HOMO-2 → LUMO+2, HOMO-5 → LUMO+1	0,43 0,20	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$, $\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$
S ₃₉	39331	0,074	HOMO → LUMO+4, HOMO-7 → LUMO + HOMO → LUMO+4	0,55 0,22	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$, $\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$

Es zeigt sich, dass vor allem im Bereich von 30000 cm⁻¹ bis 40000 cm⁻¹ einige Unterschiede zwischen den berechneten Absorptionsspektren bestehen. Die Maxima im Bereich zwischen 30000 cm⁻¹ und 35000 cm⁻¹ sind gegeneinander verschoben und weisen unterschiedliche Intensitäten auf. Besonders deutlich werden die Unterschiede, wenn man die Linienspektren betrachtet. bis 39640 cm-1 kommt.

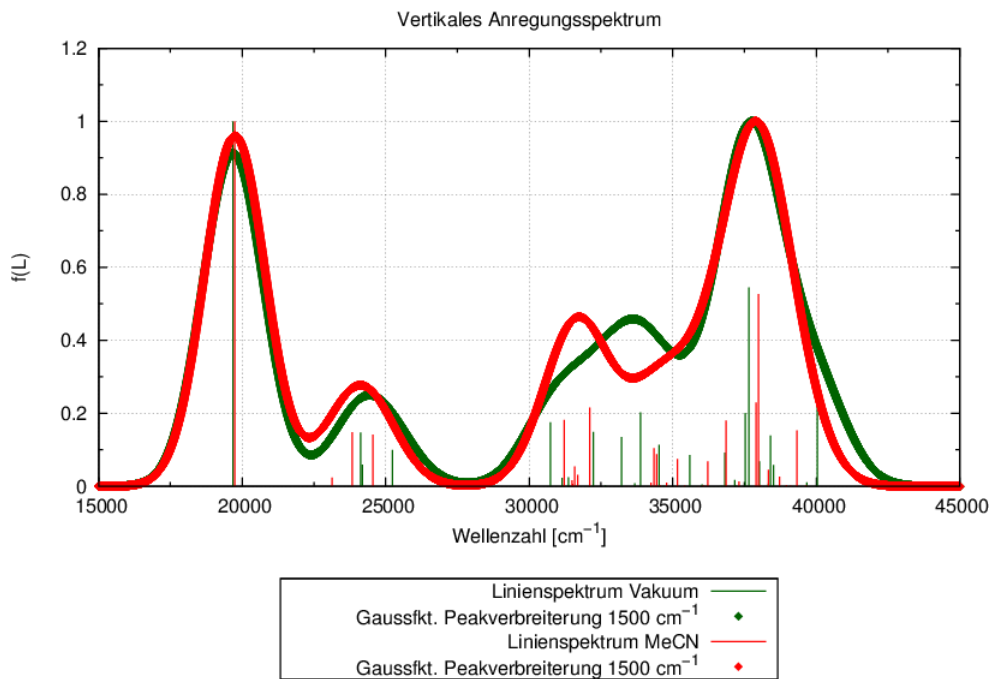


Abbildung 5: Linienspektren und gaußverbreiterte Spektren im Vakuum (grün) und in Acetonitrilumgebung (rot)

Zudem zeigt das Spektrum für die Vakuum-Geometrie eine Schulter bei 40000 cm^{-1} , die im Spektrum für die Geometrie mit Lösungsmittel nicht zu sehen ist, was daran liegt, dass die Rechnung mit 41 Wurzeln für Acetonitril nur

Betrachtet man nun die Wellenzahlen und deren Differenzen in Tabelle 6, so zeigt sich, dass für die meisten Zustände die Differenzen gering sind. Die Zustände S_2 und S_3 haben tauschen ihre Reihenfolge, da der S_3 im Vakuum bzw. der S_2 in Acetonitril ein sehr großes Dipolmoment hat und im Lösungsmittel stabilisiert wird. Die Unterschiede im Bereich zwischen 30000 cm^{-1} und 35000 cm^{-1} sind vor allem auf die Zustände S_{12} und S_{13} zurückzuführen, die einer Anregung vom Dypyrrin-Liganden auf die Pyrazol-Liganden ($L-L'$) entspringen und im Vakuum keine Oszillatorstärke haben, während die entsprechenden Zustände S_{15} und S_{16} in Acetonitril relativ große Oszillatorstärken zeigen. Außerdem finden sich in der Rechnung im Vakuum drei Zustände, der S_{14} , S_{16} und S_{24} , für die sich in der Rechnung mit Acetonitril keine Entsprechung findet. Eine echte Systematik hinsichtlich der Lösungsmittelleffekte lässt sich nicht ausmachen. Zwar haben die Zustände mit $L-L'$ -Übergängen tendenziell größere Dipolmomente, doch zeigen sich nur für die Zustände S_2 , S_3 und S_4 bathochrome Verschiebungen.

Tabelle 6: Lösungsmittelleffekte auf das DFT/MRCI-Absorptionsspektrum

Vakuum				MeCN					
Zustand	f(L)	Dipol- moment [debye]	cm ⁻¹	Zustand	f(L)	Dipol- moment [debye]	cm ⁻¹	Δ cm ⁻¹	Art des Übergangs
S0		0,28		S0		0,11			
S1	0,487	1,56	19683	S1	0,482	1,07	19748	65	L-L
S2	0,072	6,35	24123	S3	0,071	7,30	23838	-286	MLCT/L-L`
S3	0,029	12,05	24183	S2	0,012	13,79	23136	-1047	MLCT/L-L`
S4	0,049	8,90	25230	S4	0,068	7,75	24558	-672	MLCT/L-L`
S5	0,085	0,00	30736	S7	0,088	0,41	31216	480	MLCT
S11	0,073	4,30	32231	S12	0,104	3,26	32106	-125	MLCT
S12	0,001	11,67	32655	S15	0,050	6,89	34344	1689	L-L`
S13	0,000	11,23	33012	S16	0,042	6,60	34445	1433	L-L`
S14	0,066	4,06	33218						L-L
S16	0,099	2,56	33879						MLCT/L-L
S20	0,055	3,37	34525	S21	0,036	3,49	35165	640	MLCT/L-L`
S24	0,042	2,52	35595						MC
S30	0,045	0,12	36819	S30	0,087	0,78	36862	43	MLCT
S33	0,098	1,14	37531	S32	0,110	0,96	37905	373	L-L
S34	0,265	1,20	37656	S33	0,254	1,17	37985	329	L-L
S37	0,068	9,48	38408	S39	0,074	9,81	39331	923	L-L
S40	0,132	0,68	40041						L-L

Betrachtet man das berechnete und das experimentelle Absorptionsspektrum, so lässt sich feststellen, dass das berechnete Spektrum relativ gut mit dem experimentellen Spektrum übereinstimmt (s. Abb. 6). Die Maxima sind nur leicht gegeneinander verschoben und auch die Intensitäten sind mit experimentellen vergleichbar. Im berechneten Spektrum sind die Maxima und Minima deutlicher ausgeprägter. Unterschiede zum Experiment ergeben sich wahrscheinlich zum einen durch Umgebungseinflüsse, die in der Rechnung nicht so gut erfasst wurden und zum anderen durch Spin-Bahn-Kopplungseffekte, die hier auch nicht berücksichtigt sind. Im Bereich von 40000 cm⁻¹ sind zudem keine Wurzeln mehr gerechnet worden, sodass sich Abweichungen in diesem Bereich aus dieser Tatsache ergeben.

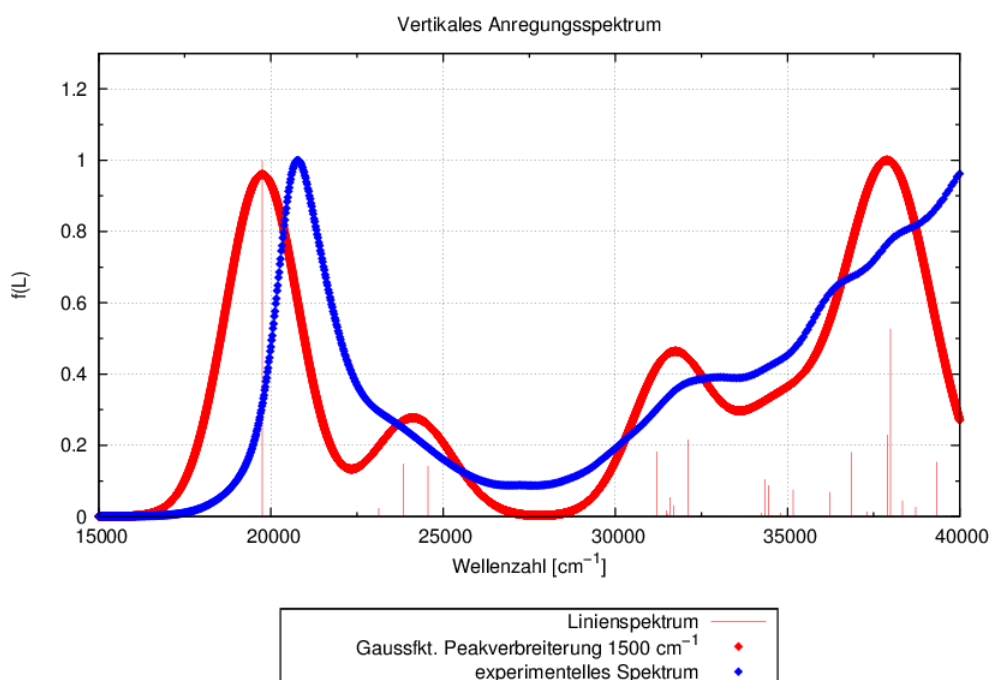


Abbildung 6: Das berechnete Linienspektrum und gaußverbreiterte Spektrum (rot) und das experimentelle Spektrum (blau)

4.3 Die S_1 -Geometrie

Die mit TDDFT optimierte S_1 -Geometrie entspricht nicht, wie man vielleicht erwarten würde, dem ersten angeregten Zustand der MRCI-Rechnung an der S_0 -Geometrie. Der S_1 -Zustand der MRCI-Rechnung hat LC-Charakter, während der mit TDDFT optimierte S_1 einer Anregung aus einem HOMO mit relativ großem d-Anteil ins π^* -LUMO entspricht und somit MLCT-Charakter besitzt. Die Reihenfolge der Zustände aus der MRCI-Rechnung, die die vertikalen Anregungsenergien wiedergibt, muss nicht mit der Reihenfolge der optimierten Zustände übereinstimmen, insofern ist dies noch kein Widerspruch. TDDFT escf-Rechnungen mit dem PBE0- und mit dem in der MRCI-Rechnung verwendeten BH-LYP-Funktional zeigen jedoch, dass die Reihenfolge der Zustände auch vom Funktional abhängt (s. Tabelle 7). Mit dem BH-LYP-Funktional ist genau wie in der MRCI-Rechnung der S_1 der LC-Zustand. Allerdings liegt dieser sogar noch unter dem T_1 -Zustand, was unrealistisch ist, da im Experiment die Emission in Form von Phosphoreszenz stattfindet.

Tabelle 7: Die ersten vier Zustand der escf-Rechnung mit dem PBE0- und BH-LYP-Funktional

Zustand	ΔE [eV]	Charakter
PBE0		
T1B	1,78	LC
T1A	2,54	MLCT
T2B	2,55	MLCT
S1B	2,79	MLCT
BH-LYP		
S1B	1,72	LC
T1B	1,78	LC
S2B	1,88	MLCT
S1A	1,96	MLCT

4.3.1 Struktur

Die Veränderungen in der Struktur des mit TDDFT und PBE0 optimierten S_1 im Vergleich zum S_0 lassen sich gut durch die $d-\pi^*$ -Anregung erklären. Durch die Verschiebung der Elektronendichte aus dem d -Orbital des Ir(III) in das π^* -Orbital des Dipyrrin-Liganden ergeben sich die größten Veränderungen in den Bindungslängen und -winkeln zwischen dem Metall und dem Dipyrrin. Kleinere Änderungen ergeben sich auch beim Phenylpyrazol-Liganden, zumal das d -Orbital auch kleine Anteile an einem der Phenylpyrazol hat.

Eine Auswahl von Bindungslängen und -winkeln ist in Tabelle 8 aufgeführt. Durch die Übertragung von Elektronendichte vom d -Orbital auf das Dipyrrin-Liganden-Orbital wird die abstoßende Wirkung des d -Orbitals verringert und der Dipyrrin-Ligand rückt näher an das Zentralatom heran, die Bindungen

verkürzen sich um $0,02 \text{ \AA}$ bzw. $0,08 \text{ \AA}$ (Ir1-N38/39). Die Änderungen der Bindungslängen innerhalb des Phenylpyrazol-Liganden sind wie zu erwarten eher klein. Im Dipyrrin-Liganden kommt es zu Änderungen der Bindungslängen von bis zu $0,05 \text{ \AA}$. Bei den Bindungswinkeln sind die Änderungen bei den Winkeln zwischen den verschiedenen Liganden besonders groß. So verringert sich der Bindungswinkel N39-Ir1-C12, also zwischen dem Dipyrrin-Liganden und einem der Phenylpyrazol-Liganden um $6,4^\circ$.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des S₀ und S₁ im Vergleich

	S ₀	S ₁	ΔS ₁ -S ₀
Bindungslängen [Å]			
Metall-Ligand			
Ir1-N22/23	2,04	2,06/2,01	0,02/-0,03
Ir1-N38/39	2,16	2,14/2,08	-0,02/-0,08
Ir1-C2/12	2,03	2,05/2,04	0,02/0,01
Phenylpyrazol			
N24-C15	1,42	1,41	-0,01
C15-C12	1,41	1,41	0,00
C12-C14	1,40	1,40	0,00
Dipyrrin			
N39-C47	1,33	1,38	0,05
C47-C45	1,42	1,38	-0,04
C45-C43	1,38	1,43	0,05
Bindungswinkel [°]			
Metall-Ligand			
N39-Ir1-C12	174,2	167,8	-6,4
N39-Ir1-N23	89,4	93,8	4,4
C2-Ir1-N22	96,4	99,1	2,7
Phenylpyrazol			
C13-C17-C14	120,4	120,3	-0,1
C17-C14-C12	121,8	121,2	-0,6
C14-C12-C15	115,7	116,7	1,0
Dipyrrin			
C57-C55-C58	119,1	117,2	-1,9
C40-C42-C41	127,2	124,2	-3,0
N39-C47-C45	111,7	110,2	-1,5

Auch innerhalb der Liganden ändern sich die Winkel, wobei auch hier die Veränderungen im Dipyrrin-Liganden größer sind als im Phenylpyrazol-Liganden.

Am auffälligsten sind wohl die Änderungen in den Diederwinkeln. Schon bei der Betrachtung der Struktur des S₁ sind deutliche Unterschiede im Vergleich zum S₀ zu sehen (s. Abb. 7). Der Dipyrrin-Ligand ist deutlich verkippt, nicht nur gegen die anderen Liganden, sondern auch in sich selbst. Die ausgewählten Diederwinkel in Tabelle 9 sollen dies noch weiter verdeutlichen.

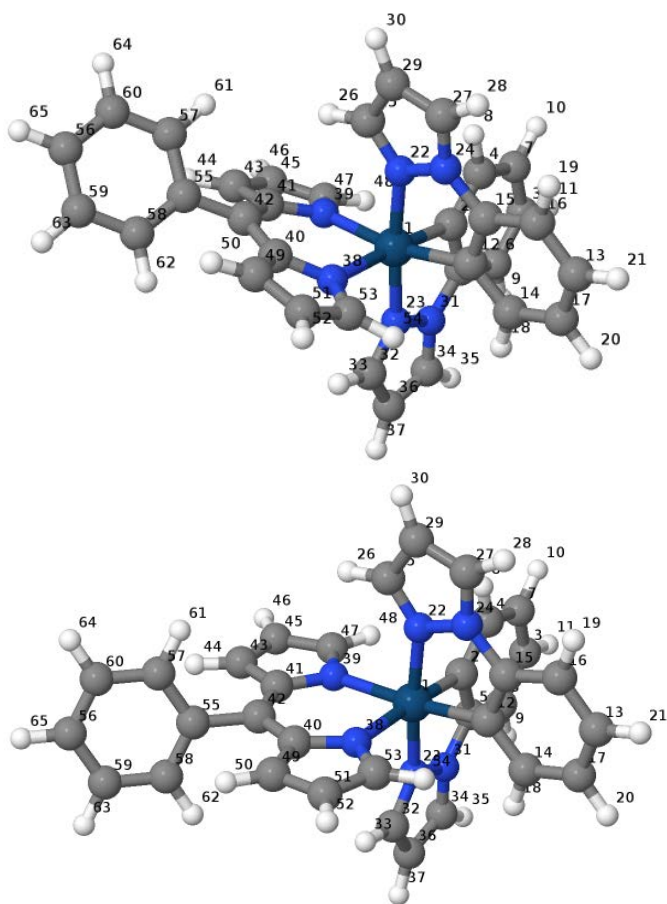


Abbildung 7: Struktur des S_1 (links) und S_0 (rechts)

Tabelle 9: Ausgewählte Diederwinkel des S_0 und S_1

	S_0	S_1	ΔS_1-S_0
	Diederwinkel [°]		
C12-Ir1-N38-C40	175,2	143,0	-32,2
C2-Ir1-N39-C41	172,8	169,6	-3,2
N38-C40-C42-C55	179,8	179,5	-0,3
N39-C41-C42-C55	179,9	169,5	-10,4
C41-C42-C55-C58	107,5	128,0	20,5
C41-C42-C55-C58	107,6	131,9	24,3

4.3.2 DFT/MRCI

In Tabelle 10 sind die Singulettanregungen aus der S_1 -Geometrie aufgeführt. Die Energiedifferenzen in eV sind die Differenzen zwischen dem S_0 an der S_0 -Geometrie und den Singulett-Zuständen an der S_1 -Geometrie.

Der S_0 -Zustand an der S_1 -Geometrie ist um 0,59 eV gegenüber dem S_0 der S_0 -Geometrie angehoben (s. auch Abb. 8). Der S_1 ist der MLCT-Zustand. Der LC-Zustand, der an der S_0 -Geometrie der S_1 war, entspricht dem S_2 -Zustand an der S_1 -Geometrie. An der S_0 -Geometrie folgten auf den S_1 mit

LC-Charakter drei Singulettts mit MLCT-Charakter. Der S_1 an der S_1 -Geometrie entspricht wohl dem S_2 an der S_0 -Geometrie. Die beiden weiteren MLCT-Zustände sind an der S_1 -Geometrie der S_3 und S_4 . Die wichtigsten Triplettanregungen sind in Tabelle 11 aufgelistet. Wie auch an der S_0 -Geometrie liegt der T_1 unterhalb des S_1 . Anders als an der S_0 -Geometrie liegt aber auch der T_2 , ein MLCT-Zustand, unterhalb des S_1 . An der S_0 -Geometrie waren T_2 und T_3 zwei nahezu entartet, an der S_1 -Geometrie liegen der T_2 und T_3 um 0,35 eV auseinander (s. Abb. 8).

Da der S_1 an der S_1 -Geometrie, also an seiner eigenen Gleichgewichtsgeometrie, energetisch höher liegt als der S_1 an der S_0 -Geometrie (s. Abb. 8), ist es zweifelhaft, dass die mit TDDFT optimierte S_1 -Geometrie tatsächlich dem S_1 -Zustand entspricht. Aus diesem Grund wird im nächsten Abschnitt die TDDFT optimierte S_4 -Geometrie vorgestellt, die dem S_1 -Zustand an der S_0 -Geometrie entspricht.

Tabelle 10: Singulettanregungen aus der S_1 -Geometrie

Zustand	$\Delta S_n(S_1) - S_0(S_0)$ [eV]	Oszillator -stärke f(L)	MO-Übergang	Anteil Wellen- funktion	Art des Übergangs
S_0	0,59				
S_1	2,61	0,026	HOMO \rightarrow LUMO, HOMO-2 \rightarrow LUMO	0,60 0,12	$\pi(\text{dipy,ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{dipy,ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S_2	2,95	0,414	HOMO-1 \rightarrow LUMO, HOMO-4 \rightarrow LUMO	0,69 0,06	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{dipy,ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S_3	3,06	0,034	HOMO-4 \rightarrow LUMO, HOMO-2 \rightarrow LUMO	0,29 0,28	$\pi(\text{dipy,ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{dipy,ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S_4	3,27	0,035	HOMO-4 \rightarrow LUMO, HOMO-2 \rightarrow LUMO	0,34 0,27	$\pi(\text{dipy,ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{dipy,ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S_7	4,01	0,048	HOMO-3 \rightarrow LUMO, HOMO-8 \rightarrow LUMO	0,25 0,19	$\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S_8	4,08	0,283	HOMO-8 \rightarrow LUMO, HOMO-9 \rightarrow LUMO	0,50 0,17	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{dipy,ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S_{11}	4,42	0,044	HOMO \rightarrow LUMO+2, HOMO \rightarrow LUMO+1	0,68 0,04	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$ $\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$
S_{14}	4,73	0,124	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1, HOMO-1 \rightarrow LUMO+2	0,34 0,09	$\pi(\text{dipy,ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$ $\pi(\text{dipy,ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$
S_{20}	4,98	0,039	HOMO-4 \rightarrow LUMO+2, HOMO-4 \rightarrow LUMO+9	0,26 0,08	$\pi(\text{dipy,ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$ $\pi(\text{dipy,ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy,ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir})$

Tabelle 11: Triplettanregungen aus der S1-Geometrie

Zustand	$\Delta T_n(S_1) - S_0(S_0)$ [eV]	Oszillatorstärke $f(L)$ ($T_1 \rightarrow T_n$)	MO-Übergang	Anteil Wellenfunktion	Art des Übergangs
T ₁	2,30		HOMO-1 \rightarrow LUMO	0,78	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
T ₂	2,47	0,002	HOMO \rightarrow LUMO HOMO-2 \rightarrow LUMO	0,54 0,14	$\pi(\text{dipy,ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{dipy,ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
T ₃	2,82	0,001	HOMO-4 \rightarrow LUMO HOMO-2 \rightarrow LUMO	0,52 0,14	$\pi(\text{dipy,ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{dipy,ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
T ₄	3,24	0,002	HOMO-2 \rightarrow LUMO HOMO \rightarrow LUMO	0,38 0,15	$\pi(\text{dipy,ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{dipy,ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
T ₅	3,53	0,074	HOMO-8 \rightarrow LUMO HOMO-13 \rightarrow LUMO	0,62 0,04	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{dipy,ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$

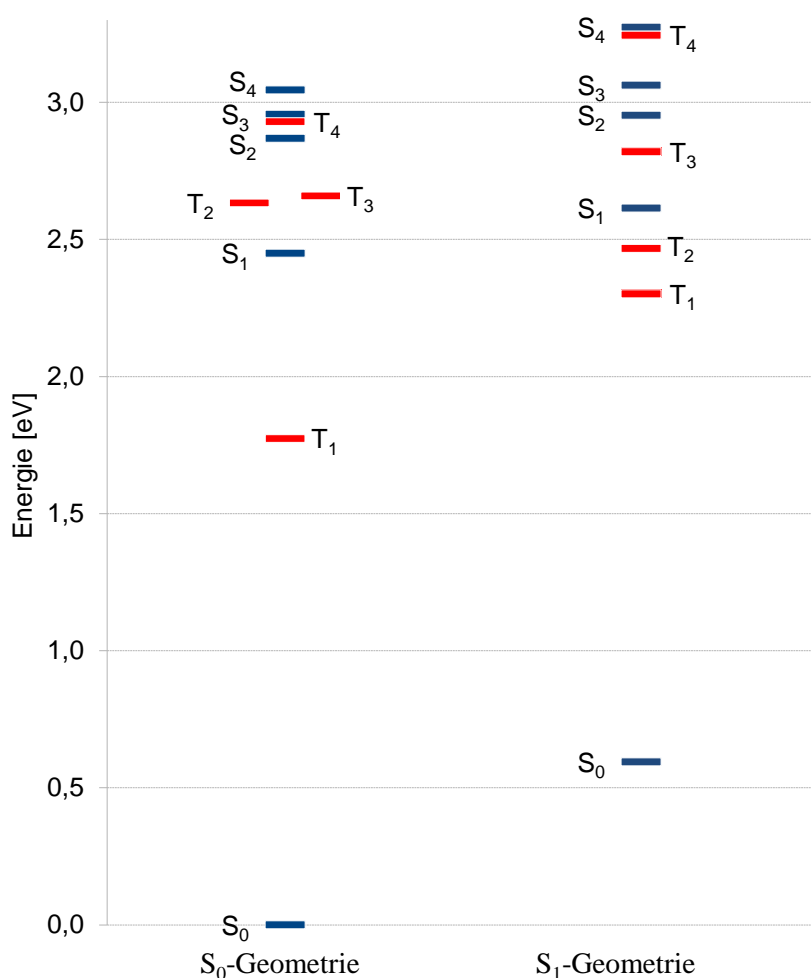


Abbildung 8: Lage der Zustände an der S₀- und der S₁-Geometrie

4.4 Die S₄-Geometrie

Es war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, die S₄-Geometrie ohne imaginäre Frequenzen in der Schwingungsanalyse zu optimieren. Es wurde versucht, die Minima in C₂- und in C₁-Symmetrie zu finden. Des Weiteren wurden verschieden starke Verzerrungen vorgenommen, das Gitter verfeinert und das Konvergenzkriterium für den Gradienten hochgesetzt, sowie ausgehend von der Vakuumsgeometrie optimiert. Keiner der Versuche brachte eine deutliche Verbesserung, weder bei der Energie noch bei der imaginären Frequenz. Ausgehend von der Vermutung, dass es sich um Fehler bei der numerischen Berechnung der Frequenzen handelt, wurde die Geometrie mit der kleinsten imaginären Frequenz (11,5i cm⁻¹) ausgewählt und an dieser MRCI-Rechnungen ausgeführt.

4.4.1 Struktur

Aufgrund der auf dem Dipyrrin-Liganden zentrierten Anregung kommt es bei den Metall-Ligand-Bindungen und bei den Bindungslängen und Winkeln innerhalb des Phenylpyrazol-Liganden zu keinen bzw. nur sehr kleinen Änderungen (s. Tabelle 12). Beim Dipyrrin-Liganden ergeben sich die größten Änderungen in den Winkeln zwischen den beiden Pyrrol-Ringen. Sowohl der Winkel über das Iridium (N38-Ir1-N39) als auch der Winkel über den Methin-Kohlenstoff (C40-C42-C41) werden kleiner, der erstere um 1,3° Grad und der letztere um 3,2°.

4.4.2 DFT/MRCI

Die Analyse der DFT/MRCI-Rechnungen zeigt, dass Singulett- und Triplettanregungen an der S₄-Geometrie denen an der S₀-Geometrie sehr ähnlich sind. Die wichtigsten Singulett- und Triplettanregungen sind in Tabelle 13 und 14 aufgeführt. Die Energie ist wieder als Differenz zum S₀-Zustand an der S₀-Geometrie angegeben.

Der S₀ an der S₄-Geometrie liegt um 0,13 eV höher als an der S₀-Geometrie (s. Abb. 9). Er liegt damit fast 0,5 eV näher am S₀ an der S₀-Geometrie als der S₀ der S₁-Geometrie, der bei 0,59 eV liegt. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Struktur des S₄ der des S₀ viel ähnlicher ist als die Struktur des S₁.

Tabelle 12: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel der S₄- und der S₀-Geometrie

	S0	S4	ΔS4-S0
Bindungslängen [Å]			
Metall-Ligand			
Ir1-N22/23	2,04	2,04	0,00
Ir1-N38/39	2,16	2,16	0,00
Ir1-C2/12	2,03	2,03	0,00
Phenylpyrazol			
N22-N24	1,34	1,34	0,00
N24-C27	1,35	1,35	0,00
C34-C36	1,38	1,39	0,01
Dipyrrin			
C40-N38	1,39	1,38	-0,01
C40-C42	1,41	1,44	0,03
C42-C55	1,49	1,47	-0,02
Bindungswinkel [°]			
Metall-Ligand			
N23-Ir-C2	79,5	79,5	0,0
C2-Ir1-C12	88,1	87,5	-0,6
N38-Ir1-N39	86,6	85,3	-1,3
Phenylpyrazol			
N22-C25-C29	109,6	109,6	0,0
C25-C29-C27	105,1	105,2	0,1
C29-C27-N24	107,4	107,4	0,0
Dipyrrin			
C57-C55-C58	119,0	117,6	-1,4
C40-C42-C41	127,2	124,0	-3,2
N39-C47-C45	111,7	111,4	-0,3

Der S₁-Zustand an der S₄-Geometrie ist der LC-Zustand mit einem kleinen MLCT-Beitrag, sodass ISC für den S₁ möglicherweise nicht ganz verboten ist. Die Zustände S₂, S₃ und S₄ sind MLCT-Zustände genau wie an der S₀-Geometrie. Sie weichen auch energetisch kaum von den Zuständen an der S₀-Geometrie ab.

Auch die Triplett-Zustände an der S₄-Geometrie sind den Zuständen an der S₀-Geometrie sehr ähnlich. Anders als an der S₁-, aber genau wie an der S₀-Geometrie liegen z.B. der T₂ und der T₃ sehr nah beieinander und beide oberhalb des S₁. Der T₄ liegt – was der Reihenfolge an der S₁-Geometrie entspricht – über dem S₃, allerdings nur um 0,01 eV.

Tabelle 13: Singulettanregungen an der S₄-Geometrie

Zustand	$\Delta S_n(T_1) - S_0(S_0)$ [eV]	Oszillator- stärke f(L)	MO-Übergang	Anteil Wellen- funktion	Art des Übergangs
S ₀	0,13				
S ₁	2,48	0,478	HOMO → LUMO HOMO-3 → LUMO	0,76 0,03	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S ₂	2,88	0,015	HOMO-1 → LUMO HOMO-3 → LUMO	0,56 0,16	$\pi(\text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S ₃	2,95	0,045	HOMO-4 → LUMO HOMO-2 → LUMO	0,63 0,13	$\pi(\text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S ₄	3,03	0,017	HOMO-3 → LUMO HOMO-1 → LUMO	0,57 0,17	$\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S ₅	3,68	0,121	HOMO-2 → LUMO HOMO-7 → LUMO	0,31 0,29	$\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S ₆	3,77	0,190	HOMO-7 → LUMO HOMO-2 → LUMO	0,39 0,25	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$

Tabelle 14: Triplettanregungen an der S₄-Geometrie

Zustand	$\Delta T_n(S_1) - S_0(S_0)$ [eV]	Oszillator- stärke f(L) (T ₁ → T _n)	MO-Übergang	Anteil Wellen- funktion	Art des Übergangs
T ₁	1,81		HOMO → LUMO	0,86	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
T ₂	2,66	0,007	HOMO-4 → LUMO HOMO-2 → LUMO	0,62 0,09	$\pi(\text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
T ₃	2,72	0,000	HOMO-3 → LUMO HOMO-8 → LUMO	0,64 0,09	$\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{dipy}, \text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
T ₄	2,96	0,000	HOMO-1 → LUMO HOMO-3 → LUMO	0,68 0,05	$\pi(\text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
T ₅	3,22	0,097	HOMO-3 → LUMO HOMO-13 → LUMO	0,65 0,07	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$

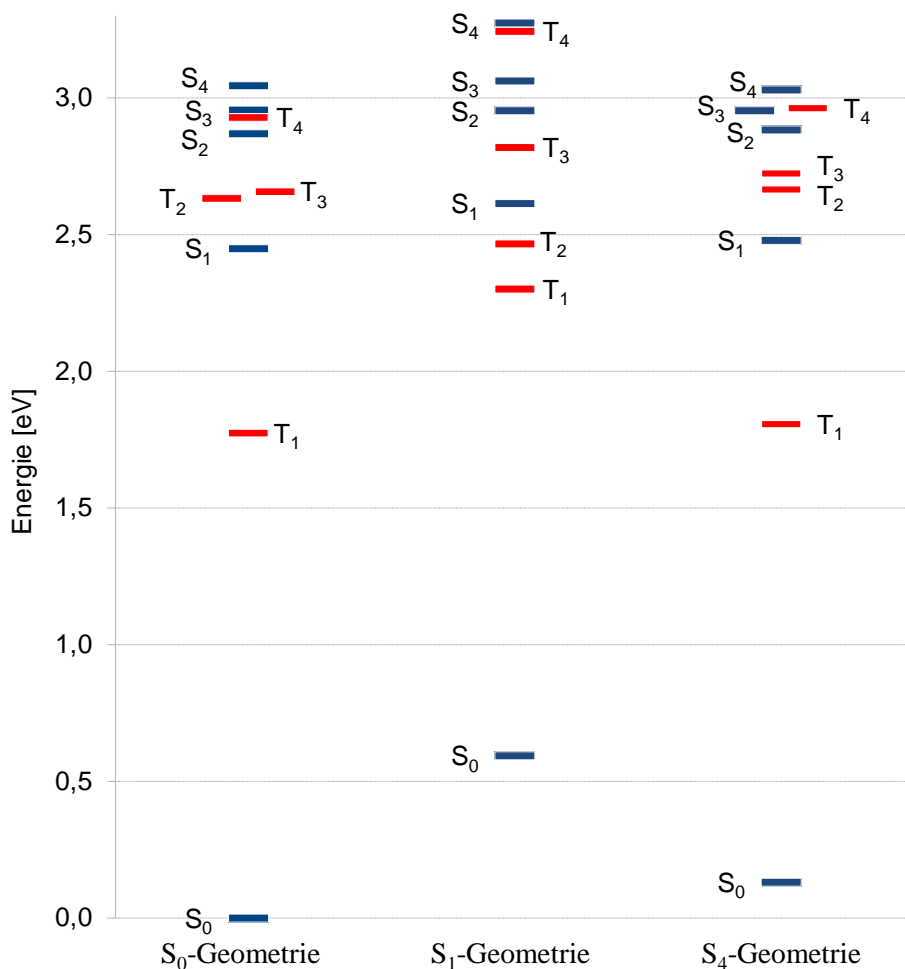


Abbildung 9: Lage der Zustände an der S_0 -, S_1 -Geometrie und S_4 -Geometrie

4.5 Der T_1 -Zustand

Der optimierte T_1 -Zustand entspricht der HOMO-LUMO-Anregung des S_0 -Zustands und somit auch dem T_1 der MRCI-Rechnung am S_0 -Minimum.

4.5.1 Struktur

Da es sich um eine π - π^* -Anregung handelt, die auf dem Dipyrrin-Liganden lokalisiert ist, sind die Änderungen im Vergleich zur S_0 -Geometrie klein und beschränken sich im Wesentlichen auf den Dipyrrin-Liganden. Die T_1 -Struktur ist fast C_2 -symmetrisch, es ist jedoch nicht gelungen die Struktur tatsächlich in C_2 -Symmetrie zu optimieren. Einige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 15 exemplarisch aufgeführt.

Für die Metall-Ligand-Bindungslängen und die Bindungslängen im Phenylpyrazol ergeben sich wie zu erwarten keine bzw. nur sehr kleine Änderungen. Die Änderungen der Bindungslängen im

Dipyrrin-Liganden lassen sich gut durch die Besetzung des LUMOs erklären, denn dort wo die Bindungen länger werden, wie z.B. zwischen N38 und C53, ist das LUMO antibindend. Die Schwingungen, die zu den Strukturänderungen führen, werden im Abschnitt Emissionsspektrum gezeigt.

Tabelle 15: Einige Bindungslängen und -winkel der S₀- und der T₁-Geometrie im Vergleich

	S0	T1	ΔT1-S0
Bindungslängen [Å]			
Metall-Ligand			
Ir1-N22/23	2,04	2,04	0,00
Ir1-N38/39	2,16	2,16	0,00
Ir1-C2/12	2,03	2,03	0,00
Phenylpyrazol			
C17-C13	1,40	1,40	0,00
C13-C16	1,40	1,39	-0,01
C16-C15	1,39	1,39	0,00
Dipyrrin			
N38-C53	1,33	1,37	0,04
C49-C40	1,42	1,47	0,04
C40-N38	1,38	1,35	-0,04
Bindungswinkel [°]			
Metall-Ligand			
C2-Ir1-C12	88,1	87,9	-0,2
N38-Ir1-N39	86,6	85,9	-0,7
N39-Ir1-N22	94,7	94,5	-0,2
Phenylpyrazol			
N24-N22-C25	107,5	107,5	0,0
C27-N24-C15	133,0	132,9	-0,1
N24-C15-C16	121,8	121,8	0,0
Dipyrrin			
C57-C55-C58	119,1	118,0	-1,1
C40-C42-C41	127,2	124,2	-3,0
N39-C47-C45	111,7	111,3	-0,4

4.5.2 DFT/MRCI

Die für die T₁-Geometrie berechneten Anregungsenergien werden als Differenz zum S₀ an der S₀-Geometrie angegeben. In Tabelle 16 sind die wichtigsten Singulettanregungen der T₁-Geometrie wiedergegeben. Der S₀ an der T₁-Geometrie liegt um 0,2 eV höher, aber immer noch recht nah am S₀ der S₀-Geometrie, was wie bei der S₄- Geometrie auf die relativ ähnliche Geometrie zurückführen lässt.

An der T₁-Geometrie ist auch der LC-Zustand wieder der S₁, genau wie an der S₀-Geometrie.

Darauf folgen, ebenfalls wie beim S_0 , drei MLCT-Zustände. Zwei davon sind allerdings, anders als beim S_0 , nahezu entartet.

Der T_1 an der T_1 -Geometrie ist der LC-Zustand (s. Tabelle 17), genau wie auch an allen anderen Geometrie. Er liegt an dieser Geometrie energetisch knapp unterhalb des T_1 an der S_0 -Geometrie, nämlich bei 1,76 eV, während er an der S_0 -Geometrie bei 1,77 eV liegt (s. Abb. 10). Es folgen wie an den S_0 -, S_4 - und S_1 -Geometrien drei MLCT-Zustände. Wie bei der S_0 - und S_4 -Geometrie liegt der T_2 an der T_1 -Geometrie oberhalb des S_1 -Zustands.

Tabelle 16: Singulettanregungen aus der T_1 -Geometrie

Zustand	$\Delta S_n(T_1) - S_0(S_0)$ [eV]	Oszillator-stärke f(L)	MO-Übergang	Anteil Wellenfunktion	Art des Übergangs
S_0	0,20				
S_1	2,59	0,546	HOMO \rightarrow LUMO HOMO-11 \rightarrow LUMO + HOMO \rightarrow LUMO	0,79 0,03	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S_2	2,94	0,025	HOMO-3 \rightarrow LUMO HOMO-1 \rightarrow LUMO	0,34 0,24	$\pi(\text{dipy,ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S_3	2,96	0,018	HOMO-1 \rightarrow LUMO HOMO-3 \rightarrow LUMO	0,34 0,22	$\pi(\text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{dipy,ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S_4	3,09	0,000	HOMO-4 \rightarrow LUMO HOMO-1 \rightarrow LUMO	0,59 0,16	$\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
S_{10}	4,09	0,085	HOMO-1 \rightarrow LUMO HOMO-2 \rightarrow LUMO+2	0,57 0,04	$\pi(\text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$ $\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{ppz})$
S_{11}	4,09	0,110	HOMO-9 \rightarrow LUMO HOMO-7 \rightarrow LUMO	0,38 0,14	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$

Insgesamt sind sich die Zustände an der S_0 -, S_4 - und T_1 -Geometrie sehr ähnlich, wobei die Ähnlichkeit zwischen der S_0 - und der S_4 -Geometrie noch größer sind als zur T_1 -Geometrie. Die Zustände an der S_1 -Geometrie zeigen hingegen deutliche Abweichungen.

Tabelle 17: Triplettanregungen aus der T₁-Geometrie

Zustand	$\Delta T_n(S_1) - S_0(S_0)$ [eV]	Oszillatorstärke f(L) (T ₁ → T _n)	MO-Übergang	Anteil Wellenfunktion	Art des Übergangs
T ₁	1,76		HOMO → LUMO	0,86	$\pi(\text{dipy}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
T ₂	2,61	0,020	HOMO-3 → LUMO HOMO-2 → LUMO	0,56 0,15	$\pi(\text{dipy,ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
T ₃	2,83	0,000	HOMO-4 → LUMO HOMO-8 → LUMO	0,65 0,10	$\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{dipy,ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
T ₄	3,02	0,001	HOMO-1 → LUMO HOMO-4 → LUMO	0,69 0,04	$\pi(\text{ppz})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{dipy})/\mathbf{d}(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$
T ₅	3,54	0,088	HOMO-7 → LUMO HOMO-11 → LUMO	0,42 0,27	$\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$ $\pi(\text{ppz}) \rightarrow \pi^*(\text{dipy})$

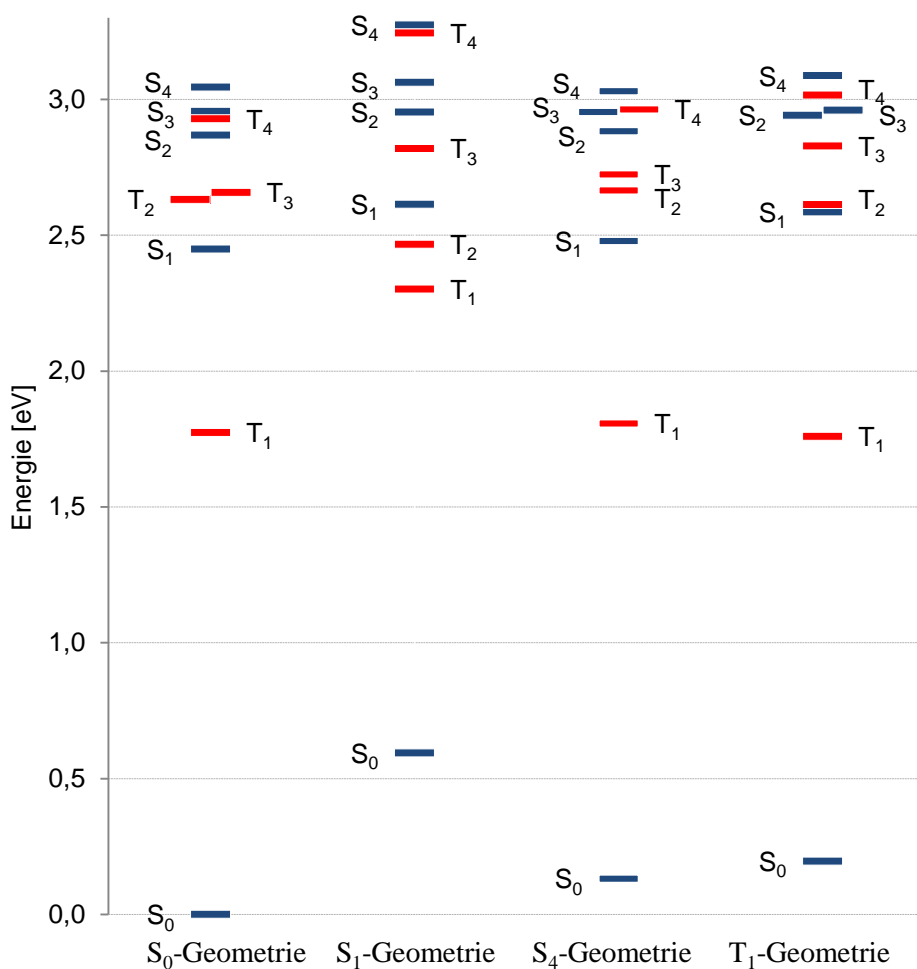


Abbildung 10: Lage der Zustände an der S₀- , der S₁- , der S₄- und der T₁-Geometrie

4.5.3 Das Emissionsspektrum

Die Emission erfolgt für den Komplex als Phosphoreszenz. Das experimentelle Spektrum zeigt

zwei Maxima, eines bei 15700 cm^{-1} und eines bei 13400 cm^{-1} . Als mögliche Erklärungen für die beiden Maxima kamen entweder zwei unterschiedliche Übergänge aus zwei nahe beieinander liegenden Triplet-Zuständen oder eine Schwingungsprogression infrage.

Mit dem VIBES-Programm wurde das Franck-Condon-Profil der Emission vom T_1 in den S_0 berechnet (s. Abb. 12). Das erhaltene Spektrum spricht für eine Schwingungsprogression. Wird das Spektrum mit einer Dämpfungsfunktion mit einer Breite von 100 cm^{-1} berechnet, ergeben sich zwei Maxima ähnlich den experimentellen. Bei niedrigeren Wellenzahlen sind noch weitere Maxima zu sehen. Für eine Breite der Dämpfungsfunktion von 10 cm^{-1} werden die Einzelpeaks sichtbar, die bei 100 cm^{-1} Breite zu den beiden größten Maxima zusammenfallen.

Der Abstand der beiden größten Maxima beträgt ca. 1400 cm^{-1} und es gibt zwei Schwingungen mit hohem Displacement, deren Wellenzahlen diesem Wert ungefähr entsprechen, und zwar eine Schwingung mit 1371 cm^{-1} und eine 1440 cm^{-1} (s. Abb. 11). Beide Schwingungen sind auf dem Dipyrrin-Liganden lokalisiert. Sie führen maßgeblich zu den Strukturänderungen, die sich zwischen dem S_0 und dem T_1 ergeben. Eine weitere Schwingung mit großem Displacement und einem gewissen Einfluss auf die Strukturänderungen dürfte die Schwingung mit 351 cm^{-1} sein. Dies entspricht in etwa dem Abstand zwischen den bei einer Dämpfung von 1 cm^{-1} aufgelösten Peaks.

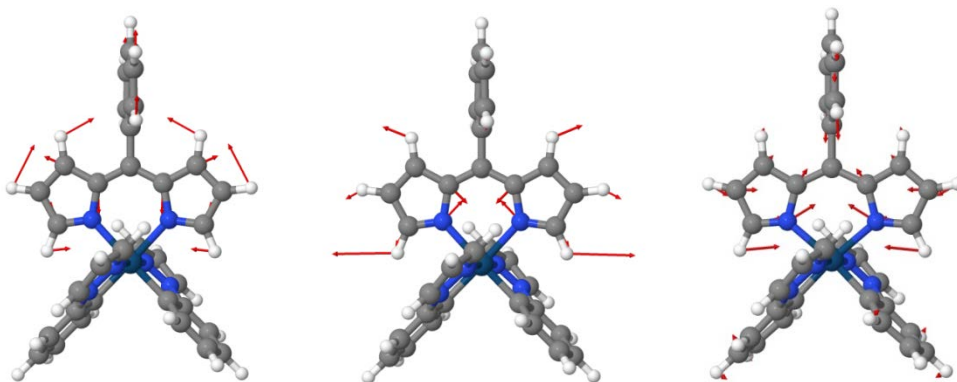


Abbildung 11: Vektoren der Schwingung mit 1440 cm^{-1} (links), 1371 cm^{-1} (Mitte) und 351 cm^{-1} (rechts)

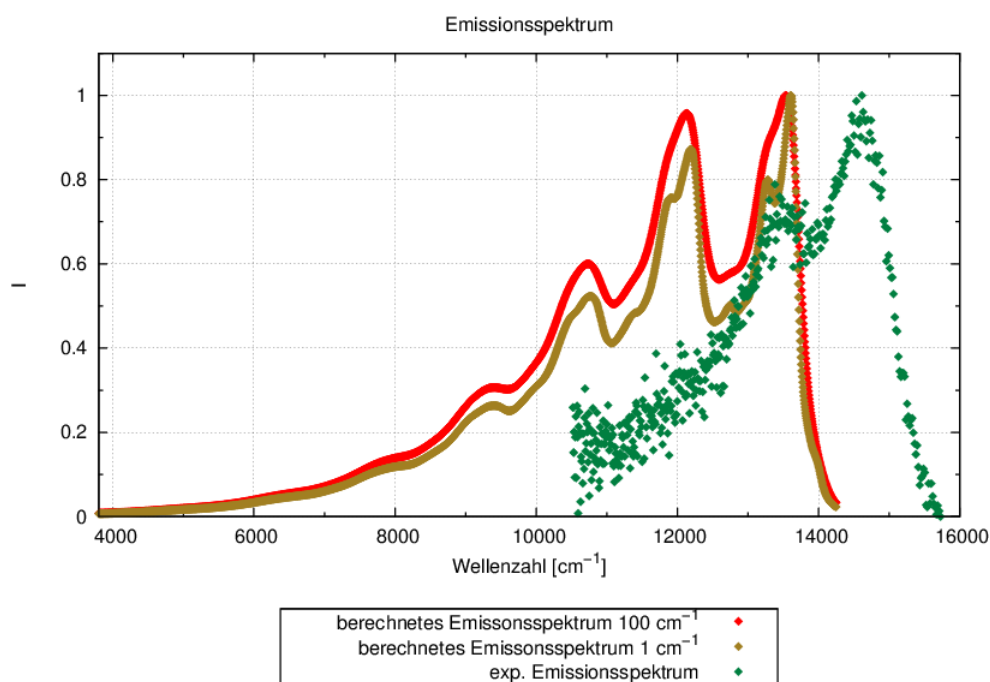


Abbildung 12: Berechnete Emissionsspektren mit 100 cm^{-1} und 1 cm^{-1} und experimentelles Spektrum [Klein]

4.5.4 Intensity Borrowing

Der Übergang vom T_1 in den S_0 ist ein spin-verbotener Übergang. Da es sich beim T_1 um einen Zustand handelt, der wie in Kapitel X gesehen, fast ausschließlich LC-Charakter besitzt, sind direkte Spin-Bahn-Kopplungseffekte eher gering. Nichtsdestoweniger ergeben sich für die drei Triplett-Komponenten Phosphoreszenzraten, die zwar klein aber trotzdem nicht zu vernachlässigen sind. Dies lässt sich mithilfe des sogenannten Intensity borrowings, des „Leihens“ von Intensität von anderen Zuständen erklären. Diese Zustände koppeln in den T_1 und den S_0 und machen somit den Übergang möglich. Um zu bewerten, welche Zustände dabei einen besonders großen Anteil haben, werden die Spin-Bahn-Wellenfunktionen, die aus der Spock.CI-Rechnung erhalten wurden, behandelt, als wären sie störungstheoretisch berechnet worden.

Die Übergangswahrscheinlichkeit des elektrischen Dipolübergangs $W_{el}(a,X)$ zwischen einem Triplett-Zustand a und einem Singulettzustand X ist gegeben durch [Marian, 2001]:

$$W_{el}(a,X) = \frac{4e^2}{3c^3\hbar^4} (E_a - E_X)^3 \mu_{el}(a,X) \mu_{el}^*(a,X) \quad (34)$$

Ein Matrixelement des Dipolübergangsmoments $\mu_{el}(a,X)$ ist dabei für eine Störwellenfunktion erster Ordnung:

$$\mu_{el}(a, X) = \langle \Psi_X^{(0)} + \Psi_X^{(1)} | \sum_j e \vec{r}_j | \Psi_a^{(0)} + \Psi_a^{(1)} \rangle \quad (35)$$

Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung führt zu:

$$\mu_{el}(a, X) = \langle \Psi_X^{(0)} | \sum_j e \vec{r}_j | \Psi_a^{(1)} \rangle + \langle \Psi_X^{(1)} | \sum_j e \vec{r}_j | \Psi_a^{(0)} \rangle \quad (36)$$

Die Störwellenfunktion erster Ordnung für den Singulett ($\Psi_X^{(1)}$) und den Triplett ($\Psi_a^{(1)}$) können wie folgt angesetzt werden:

$$\langle \Psi_X^{(1)} | = \sum_i^{\text{Triplets}} c_i \langle {}^3\Phi_i^{(0)} | = \sum_i^{\text{Triplets}} \frac{\langle {}^1\Phi_X^{(0)} | H_{SO} | {}^3\Phi_i^{(0)} \rangle}{3E_i^{(0)} - 1E_X^{(0)}} \langle {}^3\Phi_i^{(0)} | \quad (37)$$

$$\begin{aligned} | \Psi_a^{(1)} \rangle &= \sum_i^{\text{Singulets}} b_i | {}^1\Phi_i^{(0)} \rangle + \sum_j^{\text{Triplets}} b'_j | {}^3\Phi_j^{(0)} \rangle + \sum_k^{\text{Quintetts}} b''_k | {}^5\Phi_k^{(0)} \rangle \\ &= \sum_i^{\text{Singulets}} \frac{\langle {}^1\Phi_i^{(0)} | H_{SO} | {}^3\Phi_a^{(0)} \rangle}{1E_i^{(0)} - 3E_a^{(0)}} | {}^1\Phi_i^{(0)} \rangle + \dots \end{aligned} \quad (38)$$

Genaugenommen müssen natürlich alle drei Triplett-Komponenten für sich behandelt werden.

Berücksichtigt man die Terme für die Triplets und Quintetts in Gleichung X nicht und setzt die Störwellenfunktionen in die Gleichung X für die Matrixelemente des Dipolübergangsmoments ein, so erhält man folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} \mu_{el}(a, X) &= \sum_i^{\text{Singulets}} b_i \langle {}^1\Phi_X^{(0)} | \sum_j e \vec{r}_j | {}^1\Phi_i^{(0)} \rangle + \sum_i^{\text{Triplets}} c_i \langle {}^3\Phi_i^{(0)} | \sum_j e \vec{r}_j | {}^3\Phi_a^{(0)} \rangle \\ &= \sum_i^{\text{Singulets}} \frac{\langle {}^1\Phi_i^{(0)} | H_{SO} | {}^3\Phi_a^{(0)} \rangle}{1E_i^{(0)} - 3E_a^{(0)}} \langle {}^1\Phi_X^{(0)} | \sum_j e \vec{r}_j | {}^1\Phi_i^{(0)} \rangle \\ &+ \sum_i^{\text{Triplets}} \frac{\langle {}^1\Phi_X^{(0)} | H_{SO} | {}^3\Phi_i^{(0)} \rangle}{3E_i^{(0)} - 1E_X^{(0)}} \langle {}^3\Phi_i^{(0)} | \sum_j e \vec{r}_j | {}^3\Phi_a^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (39)$$

Das Dipolübergangsmoment des spin-verbotenen Übergangs zwischen T_1 und S_0 ist also eine Summe von mit Spin-Bahn-Koeffizienten gewichteten Dipolübergangsmomenten spin-erlaubter Übergänge, wobei die beteiligten Zustände Übergänge sowohl Intensität leihen als auch diese vom spin-verbotenen Übergang abziehen können, da die Koeffizienten nicht nur positiv sondern auch

negativ sein können [Marian, 2001].

In Tabelle 18 sind die größten Anteile der Dipolmomente (ab 0,002 ea_0) der spin-erlaubten Übergänge am Gesamtdipolmoment der jeweiligen Triplett-Komponente aufgeführt. Um eine bessere Vorstellung zu bekommen, wie die in Tabelle 18 gezeigten Anteile zustande kommen, werden nun Spin-Bahn-Matrixelemente und die Übergangsdipolmomente der spin-erlaubten Übergänge näher untersucht. In Tabelle 19 und 20 sind die größten Spin-Bahn-Matrixelemente für den S_0 ($\langle T_n | H_{SO} | S_0 \rangle$) und den T_1 ($\langle T_1 | H_{SO} | S_n \rangle$) sowie jeweils die Übergangsdipolmomente aufgeführt. Dabei mögen die Matrixelemente mit den tieferen Zuständen zunächst klein wirken im Vergleich zu denen mit den höheren Zuständen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass jeweils noch durch die Energiedifferenz geteilt wird.

Vom T_1 aus betrachtet sind die Übergänge zum S_2 , S_3 , S_4 , S_7 und S_8 alles Anregungen zwischen einem π/d - und einem π - bzw. π^* -Orbital, während der Übergang zum S_{11} einer Anregung zwischen zwei π -Orbitalen entspricht. Der Übergang zwischen T_1 und S_1 besteht nur in einer Spin-Umkehr. Dementsprechend sind die Spin-Bahn-Matrixelemente für den S_2 , S_3 , S_4 , S_7 und S_8 auch eher groß, während die für den S_1 und S_{11} relativ klein sind. Allerdings sind für den S_1 und S_{11} die Übergangsdipolmomente so groß, dass sie trotzdem Anteil am Übergangsdipolmoment der 1. bzw. 2. Triplett-Komponente haben, während die Übergangsdipolmomente des S_4 und S_8 so klein sind, dass ihre Kopplung in den T_1 von geringer Bedeutung zu sein scheint.

Tabelle 18: Anteile der Übergangsdipolmomente der erlaubten Übergänge am Übergangsdipolmoment des Übergangs von T_1 nach S_1

1. Komponente		2. Komponente		3. Komponente	
erlaubter Übergang	Anteil an μ_{ges} [ea_0]	erlaubter Übergang	Anteil an μ_{ges} [ea_0]	erlaubter Übergang	Anteil an μ_{ges} [ea_0]
$S_2 \rightarrow S_0$	0,0088	$S_1 \rightarrow S_0$	0,0052	$T_1 \rightarrow T_{18}$	0,0031
$S_3 \rightarrow S_0$	0,0056	$S_3 \rightarrow S_0$	-0,0025	$T_1 \rightarrow T_{18}$	0,0031
$S_7 \rightarrow S_0$	0,0045			$T_1 \rightarrow T_{17}$	-0,0027
$T_1 \rightarrow T_8$	0,0040			$T_1 \rightarrow T_{17}$	-0,0027
$S_{11} \rightarrow S_0$	0,0028			$S_2 \rightarrow S_0$	0,0025
				$T_1 \rightarrow T_8$	0,0023
$\mu_{ges} =$	0,0227	$\mu_{ges} =$	0,0036	$\mu_{ges} =$	0,0082

Tabelle 19: Spin-Bahn-Matrixelemente mit x-, y- und z-Komponenten für den T₁ und Singulett-Übergangsdipolmomente

$\langle T_1 H_{SO} S_n \rangle$ [cm ⁻¹]				$\langle S_n \mu S_0 \rangle$ [ea ₀]
S _n	x	y	z	
S ₁	8	7	-2	3,055
S ₂	99	46	97	0,610
S ₃	55	79	-102	0,516
S ₄	66	57	8	0,036
S ₇	-32	10	-182	0,431
S ₈	79	66	1	0,054
S ₁₁	11	-3	41	1,076

Bei den Spin-Bahn-Matrixelementen zwischen den verschiedenen Triplets und dem S₀ fallen vor allem die sehr großen Matrixelemente der Zustände T₁₆ bis T₁₉ auf. Das legt die Vermutung nahe, dass diese Zustände über d-d*-Anregungen in den S₀ koppeln. Tatsächlich sind der T₁₆ und der T₁₇ hauptsächlich d-d* angeregte Zustände. Der T₁₈ und der T₁₉ sind teilweise durch d-d*-Anregungen geprägt, den größten Anteil für den T₁₈ hat aber eine π-π*-Anregung, während der T₁₉ hauptsächlich einer π/d-π*-Anregung entspringt. Der T₁₈ hat den kleinsten Anteil an d-d*-Anregung, was vielleicht erklärt, weshalb dieser von den vier genannten Zuständen das größte Übergangsdipolmoment besitzt.

Die relevanten Kopplungen und Übergangsdipolmomente sind in Abb. 13 noch einmal graphisch wiedergegeben, wobei die Zustände und ihre Energien denen entsprechen, die an der Triplet-Geometrie berechnet wurden. Die Kopplungen der Singulett-Zustände in die Triplet-Komponenten und die Kopplung der Triplet-Zustände in den S₀ sind dabei der Übersichtlichkeit halber getrennt dargestellt. Die Verbindungslinien der koppelnden Triplets zu den Triplet-Komponenten deuten an, für welche Komponente die jeweilige Kopplung eine Rolle spielt.

Tabelle 20: Spin-Bahn-Matixelemente x-, y- und z-Komponenten für den S₀ und Triplet-Übergangsdipolmomente

T _n	$\langle T_n H_{SO} S_0 \rangle$ [cm ⁻¹]			$\langle T_n \mu T_1 \rangle$ [ea ₀]
	x	y	z	
T ₃	83	65	165	0,041
T ₄	-171	187	-40	0,130
T ₇	114	97	88	0,030
T ₈	-42	17	-243	0,544
T ₁₀	1043	-556	-104	0,019
T ₁₁	88	884	-181	0,024
T ₁₆	2300	1655	-424	0,015
T ₁₇	2044	-2667	-686	0,067
T ₁₈	1292	-1510	109	0,135
T ₁₉	-1410	-1436	280	0,024
T ₂₀	-659	611	-760	0,095

Die Übergangsdipolmomente, die durch grüne Pfeile angedeutet werden, sind ebenfalls aus Gründen der Übersichtlichkeit als gerade Pfeile eingezeichnet. Sie beziehen sich im Falle des T₁ nicht auf die einzelnen Komponenten.

Die Energien der drei Triplet-Komponenten, ihre Übergangsdipolmomente sowie die Phosphoreszenzraten und Lebensdauern lassen sich der Tabelle 21 entnehmen. Entsprechend ihrer unterschiedlichen Übergangsmomente haben die drei Triplet-Komponenten verschieden große Phosphoreszenzraten. Die erste Triplet-Komponente hat das größte Übergangsmoment und demzufolge die größte Phosphoreszenzrate, während die zweite Komponente das kleinste Übergangsmoment und somit die kleinste Rate hat. Die experimentelle Triplettlebensdauer liegt bei 0,0019 ms [Klein et al., 2013] und ist damit um ca. drei Größenordnungen kleiner als das berechnete Mittel der Phosphoreszenzlebensdauer τ_{Mittel} von 1 ms. Die Abweichung der berechneten Phosphoreszenz- von der gemessenen Triplettlebensdauer lässt sich möglicherweise darauf zurückführen, dass die experimentelle Triplettlebensdauer auch noch von anderen Zerfallsprozessen als der Phosphoreszenz beeinflusst wird. Andere Zerfallsprozesse, die die Lebensdauer verkürzen könnten sind z.B. ISC in den S₀, Stoßdeaktivierung durch Stöße mit den umgebenden Molekülen oder Ladungsübertragungsprozesse.

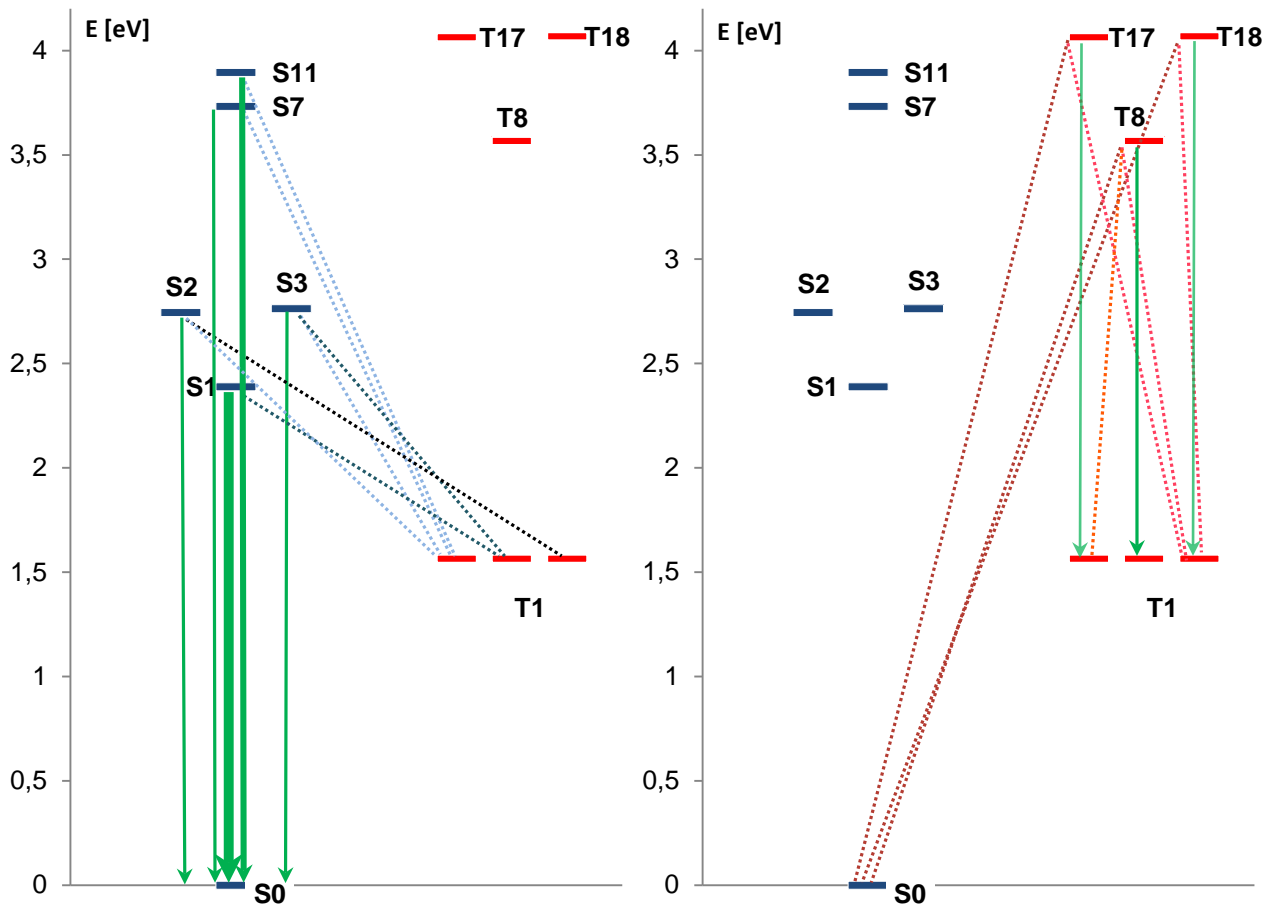


Abbildung 13: Kopplung der Singulets in die Triplettkomponenten (links, blau) und Kopplung der Triplets in den S₀ (rechts, rot), jeweils mit den Übergangsdipolmomenten der erlaubten Übergänge (grün, Pfeildicke symbolisiert Stärke des Moments)

Tabelle 21: Energien der drei Triplett-Komponenten, Übergangsdipolmomente, Phosphoreszenzraten und Lebensdauern

	E [cm ⁻¹]	μ [eao]	Rate [s ⁻¹]	τ [ms]
1.	14079,9	0,023	2579	0,388
2.	14086,9	0,0036	34,51	29,0
3.	14095,3	0,0082	274,1	3,65
			T _{Mittel}	1,039

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die Photophysik des Bis-phenylpyrazolphenyldipyrriniridium(III)-Komplexes mit Mitteln der Quantenchemie aufzuklären. Es ist gelungen, ein Absorptionsspektrum zu berechnen, das in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ist und die wichtigsten, absorbierenden Singulett-Zustände zu identifizieren. Dabei wurden auch die Lösungsmittelleffekte des Acetonitrils untersucht.

Es ließ sich mithilfe von DFT/MRCI-Rechnungen nachweisen, dass der erste Singulett-Zustand ein LC-Zustand ist. Nicht möglich war es hingegen, die Kernanordnung in diesem Zustand befriedigend auf TDDFT-Niveau zu optimieren. Der erste Singulett auf TDDFT-Niveau erwies sich als MLCT-Zustand, dessen DFT/MRCI-Anregungsenergie an seiner eigenen Geometrie noch über der Anregungsenergie des S_1 -Zustands an der S_0 -Geometrie liegt. Auch der S_4 auf TDDFT-Niveau, der entsprechend dem S_1 an der S_0 -Geometrie ein LC-Zustand ist, lag mit der Anregungsenergie an seiner Gleichgewichtsgeometrie knapp oberhalb der Energie an der S_0 -Geometrie. Es scheint also schwierig zu sein, diesen Zustand auf TDDFT-Niveau zu optimieren. Zudem konnten der T_2 - und der T_3 -Zustand, die laut TDDFT Einzelpunkt-Rechnung unterhalb des S_1 liegen, nicht ohne imaginäre Schwingungen optimiert werden. Es bleibt also noch unklar, ob oder welche Rolle diese Zustände für die Photophysik spielen.

Die T_1 -Geometrie hingegen konnte optimiert und als LC-Zustand identifiziert werden. Das Franck-Condon-Profil der Emission vom T_1 in den S_0 stimmt bis auf eine Verschiebung von ca. 1000 cm^{-1} gut mit dem Experiment überein und liefert einen Beleg dafür, dass die Struktur des Emissionsspektrums auf eine Schwingungsprogression zurückzuführen ist und nicht auf eine Emission aus einem weiteren Triplett-Zustand. Mithilfe von Spin-Bahn-Rechnungen konnte geklärt werden, welche spin-erlaubten Übergänge in den T_1 - und S_0 -Zustand koppeln und dem spin-verbotenen Übergang zwischen T_1 und S_0 somit Intensität leihen. Die Phosphoreszenzraten und Lebensdauern konnten berechnet werden, wobei die berechneten Lebensdauern um zwei Größenordnungen größer sind als die experimentellen. Nichtsdestoweniger kommen Theorie und Experiment darin überein, dass der T_1 -Zustand langlebig genug ist, um von dort Elektronen in einen ladungsgetrennten Zustand zu überführen.

Und obwohl damit ein großes Ziel dieser Arbeit erreicht ist, wäre eine weitere Aufklärung der Photophysik wünschenswert. Die Frage, durch welche Prozesse nach der Anregung in den S_1 - der T_1 -Zustand erreicht wird, konnte noch nicht beantwortet werden. Dadurch, dass es sich bei beiden Zuständen um LC-Zustände handelt, ist ein direktes Intersystem-Crossing eher unwahrscheinlich. Hier bliebe noch die Rolle der erwähnten T_2 - und T_3 -Zustände zu untersuchen.

Literaturverzeichnis

- [Adamo, 1999] Adamo, C.; Barone, V.: Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. In: *J. Chem. Phys.* (1999), 110, 6158-6169
- [Ahlrichs et al., 1989] Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C.: Electronic Structure Calculations on Workstation Computers: The Program System TURBOMOLE. In: *Chem. Phys. Letters* (1989), 162, 165-169
- [Andrae et al., 1990] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss: Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the 2nd and 3rd row transition-elements. In: *Theor. Chim. Acta* (1990), 77, 123-141
- [Arnim et al., 1998] Arnim, M. v.; Ahlrichs, R.: Parallelization of Density Functional and RI-Coulomb Approximation in TURBOMOLE. In: *J. Comp. Chem.* (1998), 19, 1746
- [Balasubramanian, 1997] Balasubramanian, K.: *Relativistic Effects in Chemistry Part A – Theory and Techniques*. Wiley : New York, 1997
- [Becke, 1993] Becke, A.D.: A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. In: *J. Chem. Phys.* (1993), 98, 1372-1377
- [BEE, EEG] Bundeverband für Erneuerbare Energien e.V., URL <http://www.bee-ev.de/Energiepolitik/Bund/EEG.php>, Stand 02.09.2013
- [BMU, Broschüre] Bundesministerium für Umwelt, Internet-Update der BMU-Broschüre „Erneuerbare Energien in Zahlen“, Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien – Statistik (Hrsg.), c/o Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserforschung Baden-Württemberg, Stuttgart, URL http://www.erneuerbare-energien.de/fileadmin/Daten_EE/Dokumente__PDFs_/20140121_bmu_eeiz_herbst13_bf.pdf, Stand 13.02.14
- [Camician, 1912] Camician, Giacomo: The Photochemistry of the Future. In: *Science Magazine* (1912), 36, 385- 394
- [Christiansen et al., 1985] Christiansen, Philip A.; Ermler, Walter C.; Pitzer, Kenneth S.: Relativistic Effects in Chemical Sytems. In: *Ann. Rev. Pys. Chem.* (1985), 36, 407-432
- [Deglmann et al., 2002a] Deglmann, P.; Furch, F.; Ahlrichs, R.: An efficient implementation of second analytical derivatives for density functional methods. In: *Chem. Phys. Letters* (2002), 362, 511
- [Deglmann et al., 2002b] Deglmann, P.; Furch: Efficient characterization of stationary points on potential energy surfaces. In: *J. Chem. Phys.* (2002), 117, 9535
- [DESERTEC] <http://www.desertec.org/de/konzept/>, Stand 18.02.2014
- [Eichkorn et al., 1997] Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R.: Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials. In: *Theor. Chem. Acc.* (1997), 97, 119-124 (für Ir)
- [Etinski et al., 2011] Etinski, M.; Tatchen, J.; Marian, C.: Time-dependent approaches for the calculation of intersystem crossing rates. In: *J. Chem. Phys.* (2011), 134, 154105

- [Furch et al., 2002] Furch, F.; Ahlrichs, R.: Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties. In: *J. Chem. Phys.* (2002), 117, 7433-7447
- [Geiß et al., 2009] Geiß, Barbara; Lambert, Christoph: A small cationic donor-acceptor iridium complex with a long-lived charge-separated state. In: *Chem. Commun.* (2009), 13, 1670-1672
- [Grimme et al., 1999] Grimme, Stefan; Waletzke, Mirko: A combination of Kohn-Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. In: *J. Chem. Phys.* (1999), 111, 5645-5655
- [Hall et al., 2010] Hall, Jeremy D.; McLean, Tracey M.; Smalley, Serena J.; Waterland, Mark R.; Telfer, Shane G.: Chromophoric dipyrroin complexes capable of binding to TiO₂: Synthesis, structure and spectroscopy. In: *Dalton Transaction* (2010), 39, 437-445
- [Hanson et al., 2010] Hanson, Kenneth; Tamayo, Arnold; Diev, Vyacheslav V.; Whited, Matthew T.; Djurovich, Peter I.; Thompson, Mark E.: Efficient Dipyrroin-Centered Phosphorescence at Room Temperature from Bis-Cyclometalated Iridium(III) Dipyrroinato Complexes. In: *Inorg. Chem.* (2010), 49, 6077-6084
- [Hohenberg et al., 1964] Hohenberg, Pierre; Kohn, Walter: Inhomogeneous Electron Gas. In: *Phys. Rev.* (1964), 136, B 864-871
- [Klamt et al., 1993] Klamt, A.; Schüürmann, G.: COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient. In: *J. Chem. SOC. Perkin Trans. 2* (1993), 799-805
- [Klein] Persönliche Korrespondenz mit Johannes Klein
- [Klein et al., 2013] Klein, Johannes H.; Sunderland, Travis L.; Kaufmann, Christina; Holzapfel, Marco; Schmiedel, Alexander; Lambert, Christoph: Stepwise versus pseudo-concerted two-electron-transfer in a triarylamine-iridium dipyrroin-naphthalene diimide triade. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2013), 15, 16024-16030
- [Kohn et al., 1965] Kohn, Walter; Sham, Lu J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. In: *Phys. Rev.* (1965), 140, A 1133-1138
- [Lee, *J. Chem. Phys.*, 1977] Lee, Yoon S.; Ermler, Walter C.; Pitzer, Kenneth S.: Ab initio effective core potentials including relativistic effects. I. Formalism and applications to the Xe and Au atoms. In: *J. Chem. Phys.* (1977), 67, 5861-5878
- [Lee et al., 1988] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G.: Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. In: *Phys. Rev. B* (1988), 37, 785-789
- [Liptay, 1969] Liptay, W.: Elektrochromie – Solatochromie. In: *Angew. Chem.* (1969), 81, 194-232
- [Marian, 2001] Marian, Christel M.: Spin-Orbit Coupling in Molecules. In: *Reviews in Computational Chemistry* (2001), 17, 99-204
- [Marian, 2012] Marian, Christel M.: Spin-orbit coupling and intersystem crossing in molecules. In: *WIREs Comput Mol Sci* (2012), 2, 187-203

- [Marques et al., 2003] Marques, Miguel A. L.; Eberhard K. U.: Time-Dependent Functional Theory. In: Fiolhais, Carlos; Nogueira, Fernando; Marques, Miguel A. L. (Hrsg.): A Primer in Density Funtional Theory. 1. Aufl. Berlin : Springer Verlag, 2003, S. 144-181
- [Neugebauer et al., 2002] Neugebauer, J.; Reiher, M.; Kind, C.; Hess, B. A.: Quantum chemical calculation of vibrational spectra of large molecules - Raman and IR spectra for buckminsterfullerene. In: J. Comput. Chem. (2002), 23, 895-910
- [Nogueira et al., 2003] Nogueira, Fernando; Castro, Alberto; Marques, Miguel A. L.: A Tutorial on Density Functional Theory. In: Fiolhais, Carlos; Nogueira, Fernando; Marques, Miguel A. L. (Hrsg.): A Primer in Density Funtional Theory. 1. Aufl. Berlin : Springer Verlag, 2003, S. 218-251
- [Perdew, 1996] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.: Generalized Gradient Approximation Made Simple. In: Phys. Rev. Lett. (1996), 77, 3865-3868
- [Perdew et al., 2003] Perdew, John P.; Kurth, Stefan: Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century. In: Fiolhais, Carlos; Nogueira, Fernando; Marques, Miguel A. L. (Hrsg.): A Primer in Density Funtional Theory. 1. Aufl. Berlin : Springer Verlag, 2003, S. 1-51
- [Rana et al., 2011] Rana, Dilbag S.; Gill, Singh D.; Chauhan, Mohinder S.; Gupta, Rahul: Isentropic Compressible Studies of Some Saöts in Acetonitrile + N,N-Dimethylacetamide Mixtures at 298 K. In: Z. Phys. Chem. (2011), 225, 421-426
- [Runge et al., 1984] Runge, Erich; Gross, Eberhard K. U.: Density-Functional Theory for Time-Dependent Sytems. In: Phys. Rev. Lett. (1984), 52, 997-1000
- [Schäfer et al., 1992] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs: Fully optimized contracted Gaussian-basis sets for atoms LI to KR. J. Chem. Phys. (1992), 97, 2571-2577 (für C und N)
- [Service, 2005] Service, Robert F.: Is It Time to Shoot for the Sun. In: Science Magazine (2005), 309, 548-551
- [Spartan'08] Spartan'08, Wavefunction, Inc., Irvine, CA
- [Tomasi et al., 2005] Tomasi, Jacopo; Mennucci, Benedetta, Cammi, Roberto: Quantum Mechanical Solvation Models. In: Chem. Rev. (2005), 105, 2999-3093
- [TURBOMOLE] TURBOMOLE V6.3 2011 und V5.10 2008, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>
- [Wöhrle et al., 2010] Wöhrle, Dieter; Hild, Olaf R.: Energie der Zukunft – Organische Solarzellen. In: Chem. Unserer Zeit (2010), 44, 174-189

Anhang

S ₀			T ₁		S ₁		S ₄		
Vakuum	C ₂	MeCN	C ₁	MeCN	C ₁	MeCN	C ₁	MeCN	C ₁
Bindungslängen [Å]									
Ir1-N22/23	2,04	Ir1-N22/23	2,04	Ir1-N22/23	2,04	Ir1-N22/23	2,06/2,01	Ir1-N22/23	2,04
Ir1-N38/39	2,16	Ir1-N38/39	2,16	Ir1-N38/39	2,16	Ir1-N38/39	2,14/2,08	Ir1-N38/39	2,16
Ir1-C2/12	2,03	Ir1-C2/12	2,03	Ir1-C2/12	2,03	Ir1-C2/12	2,05/2,04	Ir1-C2/12	2,03
N22-N24	1,34	N22-N24	1,34	N22-N24	1,34	N22-N24	1,34	N22-N24	1,34
N24-C27	1,35	N24-C27	1,35	N24-C27	1,35	N24-C27	1,35	N24-C27	1,35
C27-C29	1,38	C27-C29	1,38	C27-C29	1,38	C27-C29	1,38	C27-C29	1,38
C29-C25	1,40	C29-C25	1,41	C29-C25	1,41	C29-C25	1,41	C29-C25	1,41
C25-N22	1,33	C25-N22	1,33	C25-N22	1,33	C25-N22	1,33	C25-N22	1,33
N24-C15	1,42	N24-C15	1,42	N24-C15	1,42	N24-C15	1,41	N24-C15	1,42
C15-C12	1,41	C15-C12	1,41	C15-C12	1,41	C15-C12	1,41	C15-C12	1,41
C12-C14	1,40	C12-C14	1,40	C12-C14	1,40	C12-C14	1,40	C12-C14	1,40
C14-C17	1,40	C14-C17	1,40	C14-C17	1,40	C14-C17	1,40	C14-C17	1,40
C17-C13	1,40	C17-C13	1,40	C17-C13	1,40	C17-C13	1,40	C17-C13	1,40
C13-C16	1,39	C13-C16	1,40	C13-C16	1,39	C13-C16	1,40	C13-C16	1,40
C16-C15	1,39	C16-C15	1,39	C16-C15	1,39	C16-C15	1,39	C16-C15	1,39
N23-N31	1,34	N23-N31	1,34	N23-N31	1,34	N23-N31	1,35	N23-N31	1,34
N31-C34	1,35	N31-C34	1,35	N31-C34	1,35	N31-C34	1,35	N31-C34	1,35
C34-C36	1,38	C34-C36	1,38	C34-C36	1,39	C34-C36	1,39	C34-C36	1,39
C36-C32	1,40	C36-C32	1,41	C36-C32	1,41	C36-C32	1,40	C36-C32	1,41
C32-N23	1,33	C32-N23	1,33	C32-N23	1,33	C32-N23	1,33	C32-N23	1,33
N31-C5	1,42	N31-C5	1,42	N31-C5	1,42	N31-C5	1,42	N31-C5	1,42
C5-C2	1,41	C5-C2	1,41	C5-C2	1,41	C5-C2	1,41	C5-C2	1,41
C2-C4	1,40	C2-C4	1,40	C2-C4	1,40	C2-C4	1,40	C2-C4	1,40
C4-C7	1,40	C4-C7	1,40	C4-C7	1,40	C4-C7	1,40	C4-C7	1,40
C7-C3	1,40	C7-C3	1,40	C7-C3	1,40	C7-C3	1,40	C7-C3	1,40
C3-C6	1,39	C3-C6	1,40	C3-C6	1,39	C3-C6	1,39	C3-C6	1,40
C6-C5	1,39	C6-C5	1,39	C6-C5	1,39	C6-C5	1,39	C6-C5	1,39
N38-C53	1,33	N38-C53	1,33	N38-C53	1,37	N38-C53	1,36	N38-C53	1,34
C53-C51	1,42	C53-C51	1,42	C53-C51	1,41	C53-C51	1,40	C53-C51	1,42
C51-C49	1,38	C51-C49	1,38	C51-C49	1,38	C51-C49	1,40	C51-C49	1,38
C49-C40	1,43	C49-C40	1,43	C49-C40	1,47	C49-C40	1,42	C49-C40	1,45
C40-N38	1,39	C40-N38	1,39	C40-N38	1,35	C40-N38	1,38	C40-N38	1,38
C40-C42	1,41	C40-C42	1,41	C40-C42	1,42	C40-C42	1,42	C40-C42	1,44
C42-C55	1,49	C42-C55	1,49	C42-C55	1,49	C42-C55	1,48	C42-C55	1,47
C55-C57	1,39	C55-C57	1,40	C55-C57	1,40	C55-C57	1,41	C55-C57	1,41
C57-C60	1,39	C57-C60	1,40	C57-C60	1,40	C57-C60	1,39	C57-C60	1,39
C60-C56	1,39	C60-C56	1,40	C60-C56	1,40	C60-C56	1,40	C60-C56	1,40
C56-C59	1,39	C56-C59	1,40	C56-C59	1,40	C56-C59	1,40	C56-C59	1,40
C59-C58	1,39	C59-C58	1,40	C59-C58	1,40	C59-C58	1,39	C59-C58	1,39
C58-C55	1,40	C58-C55	1,40	C58-C55	1,40	C58-C55	1,41	C58-C55	1,41
N39-C47	1,33	N39-C47	1,33	N39-C47	1,37	N39-C47	1,38	N39-C47	1,35
C47-C45	1,42	C47-C45	1,42	C47-C45	1,41	C47-C45	1,38	C47-C45	1,42
C45-C43	1,38	C45-C43	1,38	C45-C43	1,38	C45-C43	1,43	C45-C43	1,38
C43-C41	1,43	C43-C41	1,43	C43-C41	1,47	C43-C41	1,40	C43-C41	1,45
C41-N39	1,39	C41-N39	1,39	C41-N39	1,35	C41-N39	1,38	C41-N39	1,38
C41-C42	1,41	C41-C42	1,41	C41-C42	1,42	C41-C42	1,45	C41-C42	1,44

Tabelle A 1: Bindungslängen der S₀-Geometrien und der T₁-, S₁- und S₄-Geometrie

S ₀							
Vakuum	C ₂		MeCN	C ₁			
	Bindungswinkel [°]			Bindungswinkel [°]			
N22-Ir1-C12	79,5		N22-Ir1-C12	79,5			
N23-Ir-C2	79,5		N23-Ir-C2	79,5			
C2-Ir1-C12	88,2		C2-Ir1-C12	88,1			
N38-Ir1-N39	86,7		N38-Ir1-N39	86,6			
N22-Ir1-N23	174,4		N22-Ir1-N23	174,2			
N39-Ir1-N22	94,6	N38-Ir1-C23	94,6	N39-Ir1-N22	94,5	N38-Ir1-C23	94,8
N39-Ir1-C2	92,9	N38-Ir1-C12	92,9	N39-Ir1-C2	93	N38-Ir1-C12	92,8
N39-Ir1-C12	174,1	N38-Ir1-C2	174,1	N39-Ir1-C12	174,2	N38-Ir1-C2	174,2
N39-Ir1-N23	89,5	N38-Ir2-C22	89,5	N39-Ir1-N23	89,4	N38-Ir2-C22	89,8
C2-Ir1-N22	96,4	C12-Ir1-N23	96,4	C2-Ir1-N22	96,3	C12-Ir1-N23	96,3
N22-C25-C29	109,5	N23-C32-C36	109,5	N22-C25-C29	109,6	N23-C32-C36	109,6
C25-C29-C27	105,1	C32-C36-C34	105,1	C25-C29-C27	105,1	C32-C36-C34	105,1
C29-C27-N24	107,5	C36-C34-N31	107,5	C29-C27-N24	107,4	C36-C34-N31	107,4
C27-N24-N22	110,3	C34-N31-N23	110,3	C27-N24-N22	110,4	C34-N31-N23	110,4
N24-N22-C25	107,7	N31-N23-C32	107,7	N24-N22-C25	107,5	N31-N23-C32	107,5
C27-N24-C15	133,0	C34-N31-C5	133,0	C27-N24-C15	133,0	C34-N31-C5	133,0
N24-C15-C16	121,8	N31-C5-C6	121,8	N24-C15-C16	121,8	N31-C5-C6	121,8
C15-C16-C13	118,6	C5-C6-C3	118,6	C15-C16-C13	118,5	C5-C6-C3	118,6
C16-C13-C17	119,6	C6-C3-C7	119,6	C16-C13-C17	119,7	C6-C3-C7	119,7
C13-C17-C14	120,5	C3-C7-C4	120,5	C13-C17-C14	120,4	C3-C7-C4	120,4
C17-C14-C12	121,9	C7-C4-C2	121,9	C17-C14-C12	121,8	C7-C4-C2	121,8
C14-C12-C15	115,6	C4-C2-C5	115,6	C14-C12-C15	115,7	C4-C2-C5	115,7
C12-C15-C16	123,8	C2-C5-C6	123,8	C12-C15-C16	123,8	C2-C5-C6	123,7
N38-C53-C51	111,7		N38-C53-C51	111,7			
C53-C51-C49	105,9		C53-C51-C49	105,8			
C51-C49-C40	106,9		C51-C49-C40	106,9			
C49-C40-C38	108,6		C49-C40-C38	108,6			
C40-N38-C53	106,9		C40-N38-C53	107,0			
N38-C40-C42	125,6		N38-C40-C42	125,6			
C40-C42-C55	116,3		C40-C42-C55	116,5			
C42-C55-C58	120,6		C42-C55-C58	120,5			
C55-C58-C59	120,6		C55-C58-C59	120,5			
C58-C59-C56	120,2		C58-C59-C56	120,5			
C59-C56-C60	119,7		C59-C56-C60	119,7			
C56-C60-C57	120,2		C56-C60-C57	120,1			
C60-C57-C55	120,6		C60-C57-C55	120,5			
C57-C55-C58	118,9		C57-C55-C58	119			
C40-C42-C41	127,3		C40-C42-C41	127,2			
N39-C47-C45	111,7		N39-C47-C45	111,7			
C47-C45-C43	105,9		C47-C45-C43	105,9			
C45-C43-C41	106,9		C45-C43-C41	106,9			
C43-C41-N39	108,6		C43-C41-N39	108,6			
C41-N39-C47	106,9		C41-N39-C47	107,0			
N39-C41-C42	125,6		N39-C41-C42	125,6			
C41-C42-C55	116,3		C41-C42-C55	116,3			

Tabelle A 2: Bindungswinkel der S₀-Geometrien

T ₁		S ₁			
MeCN	C ₁ Bindungswinkel [°]	MeCN	C ₁ Bindungswinkel [°]		
N22-Ir1-C12	79,5	N22-Ir1-C12	78,3		
N23-Ir-C2	79,5	N23-Ir-C2	79,4		
C2-Ir1-C12	87,9	C2-Ir1-C12	84,9		
N38-Ir1-N39	85,9	N38-Ir1-N39	87,9		
N22-Ir1-N23	174,3	N22-Ir1-N23	175,4		
N39-Ir1-N22	94,5	N39-Ir1-N22	90,6	N38-Ir1-C23	86,1
N39-Ir1-C2	93,4	N39-Ir1-C2	92	N38-Ir1-C12	96,3
N39-Ir1-C12	174	N39-Ir1-C12	167,8	N38-Ir1-C2	174,2
N39-Ir1-N23	89,7	N39-Ir1-N23	93,8	N38-Ir2-C22	95,4
C2-Ir1-N22	96,4	C2-Ir1-N22	99,1	C12-Ir1-N23	97,2
N22-C25-C29	109,6	N22-C25-C29	109,4	N23-C32-C36	109,1
C25-C29-C27	105,1	C25-C29-C27	105,3	C32-C36-C34	105,4
C29-C27-N24	107,4	C29-C27-N24	107,3	C36-C34-N31	107,5
C27-N24-N22	110,4	C27-N24-N22	110,3	C34-N31-N23	110
N24-N22-C25	107,5	N24-N22-C25	107,7	N31-N23-C32	107,9
C27-N24-C15	132,9	C27-N24-C15	133,2	C34-N31-C5	133,6
N24-C15-C16	121,8	N24-C15-C16	122,5	N31-C5-C6	122,1
C15-C16-C13	118,6	C15-C16-C13	118,4	C5-C6-C3	118,3
C16-C13-C17	119,7	C16-C13-C17	120,2	C6-C3-C7	119,9
C13-C17-C14	120,4	C13-C17-C14	120,3	C3-C7-C4	120,4
C17-C14-C12	121,9	C17-C14-C12	121,2	C7-C4-C2	121,4
C14-C12-C15	115,7	C14-C12-C15	116,7	C4-C2-C5	116,3
C12-C15-C16	123,8	C12-C15-C16	123,2	C2-C5-C6	123,6
N38-C53-C51	111,4	N38-C53-C51	110,7		
C53-C51-C49	105,8	C53-C51-C49	106,2		
C51-C49-C40	107,1	C51-C49-C40	107,5		
C49-C40-C38	108,4	C49-C40-C38	107,7		
C40-N38-C53	107,3	C40-N38-C53	107,9		
N38-C40-C42	127	N38-C40-C42	124,2		
C40-C42-C55	118	C40-C42-C55	119,4		
C42-C55-C58	120,9	C42-C55-C58	121,9		
C55-C58-C59	121,1	C55-C58-C59	121,4		
C58-C59-C56	120,2	C58-C59-C56	120,5		
C59-C56-C60	119,5	C59-C56-C60	119,1		
C56-C60-C57	120,1	C56-C60-C57	120,4		
C60-C57-C55	121,1	C60-C57-C55	121,5		
C57-C55-C58	118	C57-C55-C58	117,2		
C40-C42-C41	124,2	C40-C42-C41	124,2		
N39-C47-C45	111,3	N39-C47-C45	110,2		
C47-C45-C43	105,9	C47-C45-C43	105,9		
C45-C43-C41	107,1	C45-C43-C41	108,2		
C43-C41-N39	108,4	C43-C41-N39	107,4		
C41-N39-C47	107,3	C41-N39-C47	108,3		
N39-C41-C42	127	N39-C41-C42	126,5		
C41-C42-C55	117,9	C41-C42-C55	116,3		

Tabelle A 3: Bindungswinkel der T₁- und S₁-Geometrie

S ₄		C ₁	
MeCN		C ₁	
Bindungswinkel [°]			
N22-Ir1-C12	79,5		
N23-Ir-C2	79,5		
C2-Ir1-C12	87,5		
N38-Ir1-N39	85,3		
N22-Ir1-N23	174,1		
N39-Ir1-N22	94,9	N38-Ir1-C23	94,6
N39-Ir1-C2	93,9	N38-Ir1-C12	94
N39-Ir1-C12	174,3	N38-Ir1-C2	174
N39-Ir1-N23	89,5	N38-Ir2-C22	89,7
C2-Ir1-N22	96,3	C12-Ir1-N23	96,2
N22-C25-C29	109,6	N23-C32-C36	109,6
C25-C29-C27	105,2	C32-C36-C34	105,1
C29-C27-N24	107,4	C36-C34-N31	107,4
C27-N24-N22	110,4	C34-N31-N23	110,4
N24-N22-C25	107,5	N31-N23-C32	107,5
C27-N24-C15	133	C34-N31-C5	133
N24-C15-C16	121,8	N31-C5-C6	121,8
C15-C16-C13	118,6	C5-C6-C3	118,6
C16-C13-C17	119,7	C6-C3-C7	119,7
C13-C17-C14	120,4	C3-C7-C4	120,4
C17-C14-C12	121,8	C7-C4-C2	121,8
C14-C12-C15	115,7	C4-C2-C5	115,7
C12-C15-C16	123,7	C2-C5-C6	123,7
N38-C53-C51	111,4		
C53-C51-C49	106		
C51-C49-C40	107		
C49-C40-C38	108,4		
C40-N38-C53	107,3		
N38-C40-C42	125,8		
C40-C42-C55	118,2		
C42-C55-C58	121,3		
C55-C58-C59	121,1		
C58-C59-C56	120,4		
C59-C56-C60	119,2		
C56-C60-C57	120,4		
C60-C57-C55	121,1		
C57-C55-C58	117,6		
C40-C42-C41	124		
N39-C47-C45	111,4		
C47-C45-C43	106		
C45-C43-C41	106,9		
C43-C41-N39	108,4		
C41-N39-C47	107,3		
N39-C41-C42	125,9		
C41-C42-C55	117,9		

Tabelle A 4: Bindungswinkel S₄-Geometrie

S0-Geometrie MeCN Singulett

Zustand	eV	cm ⁻¹	f(L)	Anteil	Übergang
S0					
S1	2,45	19748	0,482	0,74	HOMO → LUMO
				0,05	HOMO-3 → LUMO
S2	2,87	23136	0,012	0,61	HOMO-1 → LUMO
				0,11	HOMO-3 → LUMO
S3	2,96	23838	0,071	0,61	HOMO-4 → LUMO
				0,14	HOMO-2 → LUMO
S4	3,04	24558	0,068	0,59	HOMO-3 → LUMO
				0,12	HOMO-1 → LUMO
S5	3,72	30025	0,000	0,55	HOMO-2 → LUMO
				0,13	HOMO-9 → LUMO
S6	3,75	30281	0,000	0,54	HOMO-8 → LUMO
				0,11	HOMO-10 → LUMO
S7	3,87	31216	0,088	0,59	HOMO-1 → LUMO+1
				0,05	HOMO-2 → LUMO+2
S8	3,90	31488	0,008	0,18	HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+1
				0,16	HOMO-9 → LUMO
S9	3,91	31518	0,003	0,26	HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+2
				0,22	HOMO-2 → LUMO, HOMO → LUMO+1
S10	3,92	31586	0,026	0,40	HOMO-1 → LUMO+2
				0,08	HOMO-9 → LUMO
S11	3,93	31693	0,015	0,16	HOMO-1 → LUMO+3, HOMO-7 → LUMO
				0,16	HOMO-8 → LUMO
S12	3,98	32106	0,104	0,48	HOMO-7 → LUMO
				0,10	HOMO-9 → LUMO
S13	4,14	33387	0,000	0,70	HOMO-5 → LUMO
				0,05	HOMO-2 → LUMO
S14	4,25	34245	0,005	0,34	HOMO-7 → LUMO, HOMO → LUMO+3
				0,16	HOMO-10 → LUMO, HOMO → LUMO+4
S15	4,26	34344	0,050	0,33	HOMO → LUMO+1
				0,13	HOMO-4 → LUMO+2
S16	4,27	34445	0,042	0,33	HOMO → LUMO+2
				0,12	HOMO-4 → LUMO+2
S17	4,28	34522	0,000	0,29	HOMO-6 → LUMO
				0,11	HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+1
S18	4,29	34561	0,002	0,16	HOMO-4 → LUMO+1
				0,12	HOMO-3 → LUMO+9
S19	4,31	34785	0,005	0,59	HOMO → LUMO+2
				0,05	HOMO-4 → LUMO, HOMO → LUMO+2
S20	4,33	34930	0,000	0,26	HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+6

Fortsetzung S₀-Geometrie MeCN Singulett

Zustand	eV	cm ⁻¹	f(L)	Anteil	Übergang
S21	4,36	35165	0,036	0,52	HOMO-3 → LUMO+1
				0,06	HOMO-4 → LUMO+2
S22	4,38	35339	0,000	0,32	HOMO-3 → LUMO+2
				0,17	HOMO-4 → LUMO+1
S23	4,39	35413	0,001	0,33	HOMO-6 → LUMO
				0,10	HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+5
S24	4,45	35879	0,000	0,21	HOMO-3 → LUMO+2
				0,14	HOMO-3 → LUMO+9
S25	4,47	36062	0,001	0,37	HOMO-10 → LUMO
				0,21	HOMO-7 → LUMO, HOMO → LUMO+3
S26	4,47	36089	0,000	0,26	HOMO-5 → LUMO, HOMO → LUMO+2
				0,17	HOMO-6 → LUMO, HOMO → LUMO+1
S27	4,49	36216	0,017	0,32	HOMO-11 → LUMO
				0,16	HOMO → LUMO, HOMO → LUMO
S28	4,49	36220	0,033	0,20	HOMO-4 → LUMO+2
				0,15	HOMO-4 → LUMO+9
S29	4,54	36592	0,000	0,26	HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+5
				0,21	HOMO-5 → LUMO, HOMO → LUMO+1
S30	4,57	36862	0,087	0,36	HOMO-1 → LUMO+5
				0,09	HOMO-6 → LUMO+2
S31	4,63	37303	0,007	0,28	HOMO-1 → LUMO+9
				0,08	HOMO-3 → LUMO+6
S32	4,70	37905	0,110	0,45	HOMO-2 → LUMO+1
				0,15	HOMO-5 → LUMO+2
S33	4,71	37985	0,254	0,43	HOMO-2 → LUMO+2
				0,20	HOMO-5 → LUMO+1
S34	4,72	38052	0,001	0,27	HOMO-7 → LUMO+4
				0,19	HOMO-10 → LUMO+3
S35	4,75	38338	0,022	0,14	HOMO-1 → LUMO+9
				0,13	HOMO-6 → LUMO+1
S36	4,80	38720	0,013	0,50	HOMO-13 → LUMO
				0,08	HOMO-11 → LUMO
S37	4,83	38959	0,002	0,25	HOMO-3 → LUMO, HOMO → LUMO+2
				0,14	HOMO-4 → LUMO, HOMO → LUMO+1
S38	4,85	39104	0,001	0,22	HOMO-3 → LUMO, HOMO → LUMO+1
				0,13	HOMO-4 → LUMO, HOMO → LUMO+2
S39	4,88	39331	0,074	0,55	HOMO → LUMO+4
				0,22	HOMO-7 → LUMO, HOMO → LUMO+4
S40	4,91	39639	0,002	0,52	HOMO-12 → LUMO
				0,20	HOMO-14 → LUMO

Tabelle A 5: Singulettanregungen an der S₀-Geometrie in Acetonitrilumgebung mit 41 Wurzeln

S0-Geometrie MeCN Triplets

Zustand	$\Delta E(S_0 \rightarrow T_n)$ [eV]	cm^{-1}	f(L)	Anteil	Übergang
T1	1,77	14299		0,87	HOMO \rightarrow LUMO
T2	2,63	21225	0,001	0,58	HOMO-4 \rightarrow LUMO
				0,11	HOMO-2 \rightarrow LUMO
T3	2,66	21429	0,001	0,62	HOMO-3 \rightarrow LUMO
				0,09	HOMO-8 \rightarrow LUMO
T4	2,93	23619	0,000	0,70	HOMO-1 \rightarrow LUMO
				0,04	HOMO-5 \rightarrow LUMO
T5	3,40	27423	0,000	0,26	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1
				0,21	HOMO-2 \rightarrow LUMO+2
T6	3,40	27437	0,000	0,25	HOMO-1 \rightarrow LUMO+2
				0,21	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1
T7	3,50	28237	0,131	0,43	HOMO-7 \rightarrow LUMO
				0,28	HOMO-11 \rightarrow LUMO
T8	3,66	29525	0,005	0,47	HOMO-8 \rightarrow LUMO
				0,13	HOMO-3 \rightarrow LUMO
T9	3,68	29676	0,001	0,41	HOMO-2 \rightarrow LUMO
				0,34	HOMO-9 \rightarrow LUMO
T10	3,75	30224	0,000	0,23	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1
				0,17	HOMO-4 \rightarrow LUMO+2
T11	3,75	30284	0,000	0,21	HOMO-3 \rightarrow LUMO+2
				0,20	HOMO-4 \rightarrow LUMO+1
T12	3,87	31206	0,000	0,20	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1
				0,20	HOMO-5 \rightarrow LUMO+1
T13	3,88	31284	0,016	0,35	HOMO-7 \rightarrow LUMO+3
				0,20	HOMO-10 \rightarrow LUMO+4
T14	3,89	31405	0,000	0,16	HOMO-1 \rightarrow LUMO+2
				0,14	HOMO-6 \rightarrow LUMO+1
T15	3,91	31541	0,000	0,24	HOMO-2 \rightarrow LUMO
				0,20	HOMO-9 \rightarrow LUMO
T16	3,95	31872	0,000	0,27	HOMO-3 \rightarrow LUMO+9
				0,13	HOMO-1 \rightarrow LUMO+9
T17	4,02	32431	0,000	0,38	HOMO-4 \rightarrow LUMO+9
				0,07	HOMO-2 \rightarrow LUMO+9
T18	4,06	32748	0,000	0,30	HOMO-1 \rightarrow LUMO+6
				0,11	HOMO-2 \rightarrow LUMO+5
T19	4,06	32762	0,000	0,34	HOMO-1 \rightarrow LUMO+5
				0,13	HOMO-2 \rightarrow LUMO+6
T20	4,19	33772	0,001	0,72	HOMO-5 \rightarrow LUMO
				0,05	HOMO-1 \rightarrow LUMO
T21	4,24	34178	0,000	0,31	HOMO-1 \rightarrow LUMO+9
				0,10	HOMO-3 \rightarrow LUMO+9

Fortsetzung S₀-Geometrie MeCN Triplets

Zustand	$\Delta E(S_0 \rightarrow T_n)$ [eV]	cm ⁻¹	f(L)	Anteil	Übergang
T22	4,30	34714	0,001	0,28	HOMO-10 → LUMO
				0,19	HOMO-10 → LUMO+3
T23	4,32	34816	0,013	0,24	HOMO-10 → LUMO+4
				0,21	HOMO-7 → LUMO
T24	4,34	35008	0,000	0,71	HOMO → LUMO+1
				0,02	HOMO-2 → LUMO, HOMO → LUMO+1
T25	4,37	35242	0,000	0,16	HOMO-3 → LUMO+2
				0,14	HOMO → LUMO+2
T26	4,37	35278	0,000	0,24	HOMO-4 → LUMO+2
				0,17	HOMO-3 → LUMO+1
T27	4,38	35304	0,000	0,48	HOMO-6 → LUMO
				0,18	HOMO → LUMO+2
T28	4,39	35420	0,000	0,34	HOMO → LUMO+2
				0,18	HOMO-6 → LUMO
T29	4,50	36332	0,000	0,22	HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+2
				0,19	HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+1
T30	4,51	36383	0,000	0,23	HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+1
				0,17	HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+2
T31	4,55	36691	0,000	0,18	HOMO-2 → LUMO+2
				0,10	HOMO-1 → LUMO+1
T32	4,57	36837	0,004	0,36	HOMO-7 → LUMO+3
				0,17	HOMO-7 → LUMO
T33	4,63	37306	0,000	0,21	HOMO-2 → LUMO+1
				0,18	HOMO-1 → LUMO+2
T34	4,64	37420	0,012	0,35	HOMO-10 → LUMO
				0,18	HOMO-7 → LUMO+4
T35	4,77	38443	0,000	0,13	HOMO-2 → LUMO+8
				0,13	HOMO-1 → LUMO+7
T36	4,80	38694	0,000	0,18	HOMO-2 → LUMO+7
				0,17	HOMO -1 → LUMO+8
T37	4,81	38778	0,000	0,51	HOMO-13 → LUMO
				0,13	HOMO-11 → LUMO
T38	4,81	38802	0,006	0,57	HOMO → LUMO+3
				0,14	HOMO-7 → LUMO+4
T39	4,87	39316	0,000	0,09	HOMO-1 → LUMO+11
				0,05	HOMO-3 → LUMO+5
T40	4,89	39418	0,000	0,48	HOMO-12 → LUMO
				0,20	HOMO-14 → LUMO
T41	4,96	40022	0,000	0,12	HOMO-4 → LUMO+5
				0,12	HOMO-3 → LUMO+2

Tabelle A 6: Tripletanregungen an der S₀-Geometrie in Acetonitrilumgebung mit 41 Wurzeln

S0-Geometrie Vakuum Singulett

Zustand	eV	cm ⁻¹	f(L)	Anteil	Übergang
S1A					
S1B	2,44	19683	0,487	0,75 0,05	HOMO → LUMO HOMO-3 LUMO
S2A	2,99	24123	0,072	0,56 0,21	HOMO-4 → LUMO HOMO-2 → LUMO
S2B	3,00	24183	0,029	0,48 0,24	HOMO-1 → LUMO HOMO-3 LUMO
S3B	3,13	25230	0,049	0,47 0,26	HOMO-3 → LUMO HOMO-1 → LUMO
S4B	3,81	30736	0,085	0,61 0,04	HOMO-1 → LUMO+1 HOMO-2 LUMO+2
S3A	3,85	31038	0,000	0,20 0,19	HOMO-2 → LUMO HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO+1
S4A	3,86	31148	0,011	0,47 0,08	HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO+1
S5B	3,86	31158	0,001	0,33 0,24	HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO+2 HOMO-2, HOMO → LUMO, LUMO+1
S6B	3,89	31343	0,000	0,60 0,06	HOMO-8 → LUMO HOMO-10 LUMO
S5A	3,89	31362	0,012	0,19 0,16	HOMO-9 → LUMO HOMO-2 → LUMO
S6A	4,00	32231	0,073	0,35 0,16	HOMO-7 → LUMO HOMO-2 → LUMO
S7B	4,05	32655	0,001	0,69 0,05	HOMO → LUMO+1 HOMO-4, HOMO → LUMO, LUMO+1
S7A	4,09	33012	0,000	0,69 0,04	HOMO → LUMO+2 HOMO-4, HOMO → LUMO, LUMO+2
S8A	4,12	33218	0,066	0,28 0,16	HOMO-9 → LUMO HOMO-7 LUMO
S8B	4,18	33682	0,004	0,43 0,17	HOMO-10, HOMO → LUMO, LUMO+4 HOMO-7, HOMO → LUMO, LUMO+3
S9B	4,20	33879	0,099	0,31 0,09	HOMO-4 → LUMO+2 HOMO-2 LUMO+2
S9A	4,22	34036	0,000	0,33 0,15	HOMO-4 → LUMO+1 HOMO-2 LUMO+1
S10B	4,24	34214	0,000	0,28 0,15	HOMO-5 → LUMO HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO+2
S10A	4,25	34275	0,000	0,19 0,18	HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO+1 HOMO-5, HOMO → LUMO, LUMO+1
S11B	4,28	34525	0,055	0,54 0,06	HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-8 LUMO+1

Fortsetzung S₀-Geometrie Vakuum Singulett

Zustand	eV	cm ⁻¹	f(L)	Anteil	Übergang
S12B	4,30	34686	0,000	0,40 0,17	HOMO-5 → LUMO HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO+6
S11A	4,32	34810	0,000	0,38 0,09	HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-3 LUMO+9
S12A	4,39	35392	0,000	0,19 0,14	HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-3 LUMO+9
S13B	4,41	35595	0,042	0,17 0,15	HOMO-4 → LUMO+9 HOMO-4 LUMO+2
S14B	4,43	35695	0,000	0,23 0,22	HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO+6 HOMO-5, HOMO → LUMO, LUMO+2
S13A	4,47	36018	0,003	0,54 0,12	HOMO-6 → LUMO HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO+5
S14A	4,50	36321	0,000	0,22 0,16	HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO+5 HOMO-5, HOMO → LUMO, LUMO+1
S15B	4,54	36600	0,000	0,36 0,19	HOMO → LUMO+3 HOMO-10 LUMO
S15A	4,55	36689	0,001	0,37 0,21	HOMO-11 → LUMO HOMO-7 LUMO
S16B	4,57	36819	0,045	0,36 0,12	HOMO-1 → LUMO+5 HOMO-6 LUMO+2
S16A	4,61	37164	0,009	0,16 0,09	HOMO-1 → LUMO+9 HOMO-1 LUMO+6
S17B	4,61	37196	0,001	0,24 0,20	HOMO-7 → LUMO+4 HOMO-10 LUMO+3
S17A	4,65	37531	0,098	0,39 0,16	HOMO-2 → LUMO+1 HOMO-5 LUMO+2
S18B	4,67	37656	0,265	0,38 0,23	HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-5 LUMO+1
S18A	4,71	38012	0,033	0,15 0,14	HOMO-6 → LUMO+1 HOMO-1 LUMO+9
S19B	4,75	38333	0,004	0,18 0,15	HOMO-3, HOMO → LUMO, LUMO+2 HOMO-4, HOMO → LUMO, LUMO+1
S19A	4,76	38408	0,068	0,52 0,09	HOMO → LUMO+4 HOMO-7, HOMO → LUMO, LUMO+4
S20A	4,77	38511	0,028	0,15 0,14	HOMO → LUMO+4 HOMO-3, HOMO → LUMO, LUMO+1
S21A	4,92	39674	0,005	0,57 0,06	HOMO-13 → LUMO HOMO-11 LUMO
S20B	4,96	40041	0,132	0,12 0,08	HOMO-6 → LUMO+2 HOMO-1 LUMO+1

Tabelle A 7: Singulettanregungen an der S₀-Geometrie im Vakuum mit 41 Wurzeln

S₀-Geometrie MeCN Singulett Vergleichsrechnung

Zustand	eV	cm ⁻¹	f(L)	Anteil	Übergang
S ₀					
S ₁	2,47	19930	0,493	0,75 0,05	HOMO → LUMO HOMO-3 → LUMO
S ₂	2,89	23283	0,011	0,62 0,10	HOMO-1 → LUMO HOMO-3 → LUMO
S ₃	2,98	24036	0,072	0,62 0,15	HOMO-4 → LUMO HOMO-2 → LUMO
S ₄	3,07	24742	0,070	0,60 0,11	HOMO-3 → LUMO HOMO-1 → LUMO
S ₅	3,74	30199	0,000	0,55 0,13	HOMO-2 → LUMO HOMO-9 → LUMO
S ₆	3,78	30462	0,000	0,54 0,11	HOMO-8 → LUMO HOMO-10 → LUMO
S ₇	3,90	31430	0,093	0,61 0,05	HOMO-1 → LUMO+1 HOMO-2 → LUMO+2
S ₈	3,94	31748	0,040	0,32 0,19	HOMO-9 → LUMO HOMO-1 → LUMO+2
S ₉	3,95	31823	0,001	0,38 0,08	HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-9 → LUMO
S ₁₀	3,97	31989	0,001	0,34 0,27	HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+2 HOMO-2 → LUMO, HOMO → LUMO+1
S ₁₁	3,98	32060	0,016	0,32 0,23	HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+1 HOMO-2 → LUMO, HOMO → LUMO+2
S ₁₂	4,01	32313	0,101	0,47 0,10	HOMO-8 → LUMO HOMO-9 → LUMO
S ₁₃	4,16	33562	0,000	0,71 0,05	HOMO-5 → LUMO HOMO-1 → LUMO
S ₁₄	4,29	34604	0,007	0,66 0,05	HOMO → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO, HOMO → LUMO+1
S ₁₅	4,32	34875	0,012	0,41 0,08	HOMO-6 → LUMO HOMO → LUMO+2
S ₁₆	4,33	34891	0,032	0,22 0,19	HOMO-7 → LUMO, HOMO → LUMO+3 HOMO-10 → LUMO
S ₁₇	4,33	34896	0,080	0,27 0,09	HOMO-4 → LUMO+2 HOMO-4 → LUMO+9
S ₁₈	4,33	34936	0,005	0,46 0,11	HOMO → LUMO+2 HOMO-6 → LUMO
S ₁₉	4,36	35180	0,002	0,35 0,16	HOMO-4 → LUMO+1 HOMO → LUMO+2
S ₂₀	4,38	35352	0,038	0,53 0,06	HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO+2

Tabelle A 8: Singulettanregungen an der S₀-Geometrie in Acetonitrilumgebung mit 21 Wurzeln

T1-Geometrie MeCN Singulett

$$\Delta S_n(T_1) - S_0(S_0)$$

Zustand	[eV]	f(L)	Anteil	MO-Übergang
S0	0,1961			
S1	2,5852	0,546	0,790	HOMO → LUMO
			0,031	HOMO-11 → LUMO, HOMO → LUMO
S2	2,9412	0,025	0,336	HOMO-3 → LUMO
			0,238	HOMO-1 → LUMO
S3	2,9596	0,018	0,341	HOMO-1 → LUMO
			0,220	HOMO-3 → LUMO
S4	3,0866	0,000	0,586	HOMO-4 → LUMO
			0,161	HOMO-1 → LUMO
S5	3,7684	0,013	0,348	HOMO-2 → LUMO
			0,171	HOMO-7 → LUMO
S6	3,8297	0,001	0,553	HOMO-8 → LUMO
			0,086	HOMO-10 → LUMO
S7	3,9292	0,017	0,184	HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+1
			0,135	HOMO-7 → LUMO
S8	3,9510	0,000	0,338	HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+2
			0,254	HOMO-2 → LUMO, HOMO → LUMO+1
S9	3,9800	0,011	0,200	HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+1
			0,159	HOMO-2 → LUMO
S10	4,0888	0,085	0,566	HOMO-1 → LUMO+1
			0,041	HOMO-2 → LUMO+2
S11	4,0912	0,110	0,375	HOMO-9 → LUMO
			0,142	HOMO-7 → LUMO
S12	4,1409	0,035	0,562	HOMO-1 → LUMO+2
			0,060	HOMO-2 → LUMO+1
S13	4,2200	0,001	0,686	HOMO-5 → LUMO
			0,050	HOMO-1 → LUMO
S14	4,3273	0,005	0,339	HOMO-10 → LUMO, HOMO → LUMO+4
			0,289	HOMO-10 → LUMO
S15	4,3285	0,001	0,279	HOMO-6 → LUMO
			0,141	HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+1
S16	4,3646	0,030	0,449	HOMO → LUMO+1
			0,078	HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+6
S17	4,3868	0,005	0,180	HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+6
			0,158	HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+2
S18	4,4100	0,003	0,523	HOMO → LUMO+2
			0,069	HOMO-3 → LUMO, HOMO → LUMO+2
S19	4,4521	0,002	0,353	HOMO-2 → LUMO
			0,081	HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+5
S20	4,5036	0,000	0,283	HOMO-11 → LUMO
			0,217	HOMO-7 → LUMO

Tabelle A 9: Singulettanregungen an der T₁-Geometrie in Acetonitrilumgebung mit 21 Wurzeln

T1-Geometrie MeCN Triplets

$$\Delta S_n(T_1) - S_0(S_0)$$

Zustand	[eV]	f(L)	Anteil	MO-Übergang
T1	1,760			HOMO → LUMO
T2	2,612	0,020	0,558	HOMO-3 → LUMO
			0,151	HOMO-2 → LUMO
T3	2,828	0,000	0,653	HOMO-4 → LUMO
			0,096	HOMO-8 → LUMO
T4	3,016	0,001	0,692	HOMO-1 → LUMO
			0,037	HOMO-4 → LUMO
T5	3,540	0,088	0,416	HOMO-7 → LUMO
			0,270	HOMO-11 → LUMO
T6	3,622	0,000	0,338	HOMO-1 → LUMO+1
			0,243	HOMO-2 → LUMO+2
T7	3,623	0,000	0,323	HOMO-1 → LUMO+2
			0,248	HOMO-2 → LUMO+1
T8	3,764	0,015	0,509	HOMO-8 → LUMO
			0,127	HOMO-4 → LUMO
T9	3,801	0,018	0,349	HOMO-9 → LUMO
			0,288	HOMO-2 → LUMO
T10	3,949	0,000	0,163	HOMO-4 → LUMO+1
			0,143	HOMO-3 → LUMO+2
T11	3,960	0,000	0,173	HOMO-4 → LUMO+2
			0,133	HOMO-3 → LUMO+1
T12	4,001	0,002	0,293	HOMO-2 → LUMO
			0,220	HOMO-3 → LUMO
T13	4,076	0,008	0,319	HOMO-7 → LUMO+3
			0,201	HOMO-10 → LUMO+4
T14	4,089	0,000	0,201	HOMO-5 → LUMO+1
			0,198	HOMO-1 → LUMO+1
T15	4,117	0,000	0,190	HOMO-1 → LUMO+2
			0,171	HOMO-5 → LUMO+2
T16	4,210	0,000	0,243	HOMO-3 → LUMO+9
			0,119	HOMO+5 → LUMO
T17	4,260	0,000	0,251	HOMO -3 → LUMO+9
			0,080	HOMO-5 → LUMO
T18	4,264283672	0,001	0,473	HOMO-5 → LUMO
			0,075	HOMO-3 → LUMO+9
T19	4,290842584	0,000	0,281	HOMO-1 → LUMO+6
			0,107	HOMO-2 → LUMO+5
T20	4,301428052	0,001	0,233	HOMO-1 → LUMO+5
			0,173	HOMO-5 → LUMO

Tabelle A 10: Tripletanregungen an der T₁-Geometrie in Acetonitrilumgebung mit 20 Wurzeln

S1-Geometrie MeCN Singulett

$$\Delta S_n(T_1) - S_0(S_0)$$

Zustand	[eV]	f(L)	Anteil	MO-Übergang
S0	0,59			
S1	2,61	0,026	0,60	HOMO → LUMO
			0,12	HOMO-2 → LUMO
S2	2,95	0,414	0,69	HOMO-1 → LUMO
			0,06	HOMO-4 → LUMO
S3	3,06	0,034	0,29	HOMO-4 → LUMO
			0,28	HOMO-2 → LUMO
S4	3,27	0,035	0,34	HOMO-4 → LUMO
			0,27	HOMO-2 → LUMO
S5	3,69	0,001	0,38	HOMO-3 → LUMO
			0,11	HOMO-7 → LUMO
S6	3,88	0,002	0,46	HOMO-7 → LUMO
			0,19	HOMO-9 → LUMO
S7	4,01	0,048	0,25	HOMO-3 → LUMO
			0,19	HOMO-8 → LUMO
S8	4,08	0,283	0,50	HOMO-8 → LUMO
			0,17	HOMO-9 → LUMO
S9	4,28	0,011	0,62	HOMO-5 → LUMO
			0,06	HOMO-4 → LUMO
S10	4,39	0,014	0,62	HOMO → LUMO+1
			0,06	HOMO → LUMO+1
S11	4,42	0,044	0,68	HOMO → LUMO+2
			0,04	HOMO → LUMO+1
S12	4,46	0,008	0,71	HOMO-10 → LUMO
			0,04	HOMO-8 → LUMO+4
S13	4,52	0,004	0,58	HOMO-6 → LUMO
			0,08	HOMO-7 → LUMO
S14	4,73	0,124	0,34	HOMO-2 → LUMO+1
			0,09	HOMO-1 → LUMO+2
S15	4,76	0,030	0,17	HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+2
			0,07	HOMO-3 → LUMO, HOMO-1 → LUMO+2
S16	4,77	0,024	0,12	HOMO-1 → LUMO, HOMO → LUMO+2
			0,08	HOMO-2 → LUMO+1
S17	4,82	0,020	0,32	HOMO-2 → LUMO+2
			0,08	HOMO-3 → LUMO+2
S18	4,83	0,011	0,19	HOMO-2 → LUMO, HOMO-1 → LUMO+1
			0,17	HOMO-3 → LUMO, HOMO-1 → LUMO+1
S19	4,96	0,007	0,42	HOMO-4 → LUMO+1
			0,10	HOMO-3 → LUMO+1
S20	4,98	0,039	0,26	HOMO-4 → LUMO+2
			0,08	HOMO-4 → LUMO+9

Tabelle A 11: Singulettanregungen an der S₁-Geometrie in Acetonitrilumgebung mit 21 Wurzeln

S1-Geometrie MeCN Triplets

Zustand	$\Delta T_n(T_1) - S_0(S_0)$	f(L)	Anteil	MO-Übergang
	[eV]			
T1	2,30		0,78	HOMO-1 → LUMO
T2	2,47	0,002	0,54	HOMO → LUMO
			0,13	HOMO-2 → LUMO
T3	2,82	0,001	0,52	HOMO-4 → LUMO
			0,14	HOMO-2 → LUMO
T4	3,24	0,002	0,37	HOMO-2 → LUMO
			0,15	HOMO → LUMO
T5	3,53	0,074	0,62	HOMO-8 → LUMO
			0,04	HOMO-13 → LUMO
T6	3,68	0,011	0,27	HOMO-3 → LUMO
			0,19	HOMO-9 → LUMO
T7	3,81	0,023	0,44	HOMO-7 → LUMO
			0,18	HOMO-9 → LUMO
T8	4,02	0,000	0,33	HOMO → LUMO+2
			0,15	HOMO-3 → LUMO+2
T9	4,04	0,000	0,35	HOMO-3 → LUMO
			0,17	HOMO-9 → LUMO
T10	4,08	0,000	0,24	HOMO-2 → LUMO+1
			0,16	HOMO-3 → LUMO+1
T11	4,12	0,000	0,28	HOMO → LUMO+1
			0,13	HOMO-2 → LUMO+1
T12	4,32	0,003	0,35	HOMO-5 → LUMO
			0,27	HOMO-10 → LUMO
T13	4,33	0,000	0,43	HOMO-10 → LUMO
			0,23	HOMO-5 → LUMO
T14	4,39	0,029	0,29	HOMO-13 → LUMO
			0,21	HOMO-8 → LUMO+3
T15	4,40	0,001	0,09	HOMO → LUMO+9
			0,07	HOMO → LUMO+10
T16	4,44	0,000	0,11	HOMO → LUMO+2
			0,05	HOMO → LUMO+9
T17	4,47	0,000	0,19	HOMO-4 → LUMO+2
			0,06	HOMO -9 → LUMO+2
T18	4,52	0,000	0,18	HOMO-6 → LUMO+1
			0,10	HOMO-6 → LUMO+5
T19	4,59	0,001	0,54	HOMO-6 → LUMO
			0,05	HOMO-7 → LUMO
T20	4,66	0,000	0,27	HOMO → LUMO+6
			0,06	HOMO-3 → LUMO+6

Tabelle A 12: Tripletanregungen an der S₁-Geometrie in Acetonitrilumgebung mit 20 Wurzeln

S4-Geometrie MeCN Singulett

$$\Delta S_n(T_1) - S_0(S_0)$$

Zustand	[eV]	f(L)	Anteil	MO-Übergang
S0	0,13			
S1	2,48	0,478	0,76	HOMO → LUMO
			0,03	HOMO-3 → LUMO
S2	2,88	0,015	0,56	HOMO-1 → LUMO
			0,16	HOMO-3 → LUMO
S3	2,95	0,045	0,63	HOMO-4 → LUMO
			0,13	HOMO-2 → LUMO
S4	3,03	0,017	0,57	HOMO-3 → LUMO
			0,17	HOMO-1 → LUMO
S5	3,68	0,121	0,31	HOMO-2 → LUMO
			0,29	HOMO-7 → LUMO
S6	3,77	0,190	0,39	HOMO-7 → LUMO
			0,25	HOMO-2 → LUMO
S7	3,79	0,001	0,60	HOMO-8 → LUMO
			0,05	HOMO-10 → LUMO
S8	3,94	0,009	0,48	HOMO-9 → LUMO
			0,08	HOMO-2 → LUMO
S9	4,00	0,000	0,33	HOMO-1 HOMO LUMO LUMO+2
			0,27	HOMO-2 HOMO LUMO LUMO+1
S10	4,01	0,001	0,36	HOMO-1 HOMO LUMO LUMO+1
			0,25	HOMO-2 HOMO LUMO LUMO+2
S11	4,02	0,093	0,61	HOMO-1 → LUMO+1
			0,05	HOMO-2 → LUMO+2
S12	4,08	0,023	0,59	HOMO-1 → LUMO+2
			0,08	HOMO-2 → LUMO+1
S13	4,16	0,000	0,69	HOMO-5 → LUMO
			0,05	HOMO-1 → LUMO
S14	4,25	0,006	0,56	HOMO-10 → LUMO
			0,07	HOMO-7 → LUMO+4
S15	4,34	0,003	0,63	HOMO-6 → LUMO
			0,03	HOMO-1 HOMO LUMO LUMO+1
S16	4,37	0,023	0,60	HOMO → LUMO+1
			0,07	HOMO-3 → LUMO+1
S17	4,42	0,007	0,61	HOMO → LUMO+2
			0,06	HOMO-3 → LUMO+2
S18	4,46	0,001	0,31	HOMO-1 HOMO LUMO LUMO+6
			0,14	HOMO-6 HOMO LUMO LUMO+5
S19	4,48	0,016	0,39	HOMO → LUMO+3
			0,15	HOMO-7 HOMO LUMO LUMO+3
S20	4,49	0,000	0,14	HOMO-1 HOMO LUMO LUMO+1
			0,14	HOMO-5 HOMO LUMO LUMO+1

Tabelle A 13: Singulettanregungen an der S₄-Geometrie in Acetonitrilumgebung mit 21 Wurzeln

S4-Geometrie MeCN Triplets

Zustand	$\Delta T_n(T_1) - S_0(S_0)$	f(L)	Anteil	MO-Übergang
	[eV]			
1	1,81		0,86	HOMO → LUMO
2	2,66	0,007	0,62	HOMO-4 → LUMO
			0,09	HOMO-2 → LUMO
3	2,72	0,000	0,64	HOMO-3 → LUMO
			0,09	HOMO-8 → LUMO
4	2,96	0,000	0,68	HOMO-1 → LUMO
			0,05	HOMO-3 → LUMO
5	3,22	0,097	0,65	HOMO-3 → LUMO
			0,07	HOMO-13 → LUMO
6	3,55	0,000	0,37	HOMO-1 → LUMO+1
			0,27	HOMO-2 → LUMO+2
7	3,55	0,000	0,35	HOMO-1 → LUMO+2
			0,28	HOMO-2 → LUMO+1
8	3,70	0,003	0,42	HOMO-2 → LUMO
			0,32	HOMO-9 → LUMO
9	3,72	0,009	0,55	HOMO-8 → LUMO
			0,11	HOMO-3 → LUMO
10	3,90	0,000	0,25	HOMO-3 → LUMO+1
			0,18	HOMO-4 → LUMO+2
11	3,90	0,000	0,20	HOMO-3 → LUMO+2
			0,17	HOMO-4 → LUMO+1
12	3,93	0,004	0,25	HOMO-9 → LUMO
			0,23	HOMO-2 → LUMO
13	3,98	0,030	0,30	HOMO-7 → LUMO+3
			0,24	HOMO-13 → LUMO
14	4,02	0,000	0,20	HOMO-5 → LUMO+1
			0,20	HOMO-1 → LUMO+1
15	4,05	0,000	0,19	HOMO-1 → LUMO+2
			0,17	HOMO-5 → LUMO+2
16	4,10	0,001	0,57	HOMO-10 → LUMO
			0,14	HOMO-10 → LUMO+3
17	4,14	0,000	0,23	HOMO-3 → LUMO+9
			0,12	HOMO-1 → LUMO+9
18	4,19	0,001	0,36	HOMO-5 → LUMO
			0,21	HOMO-1 → LUMO+5
19	4,22	0,000	0,24	HOMO-1 → LUMO+6
			0,10	HOMO-2 → LUMO+5
20	4,22	0,000	0,24	HOMO-4 → LUMO+9
			0,09	HOMO-5 → LUMO

Tabelle A 14: Tripletanregungen an der S₄-Geometrie in Acetonitrilumgebung mit 20 Wurzeln

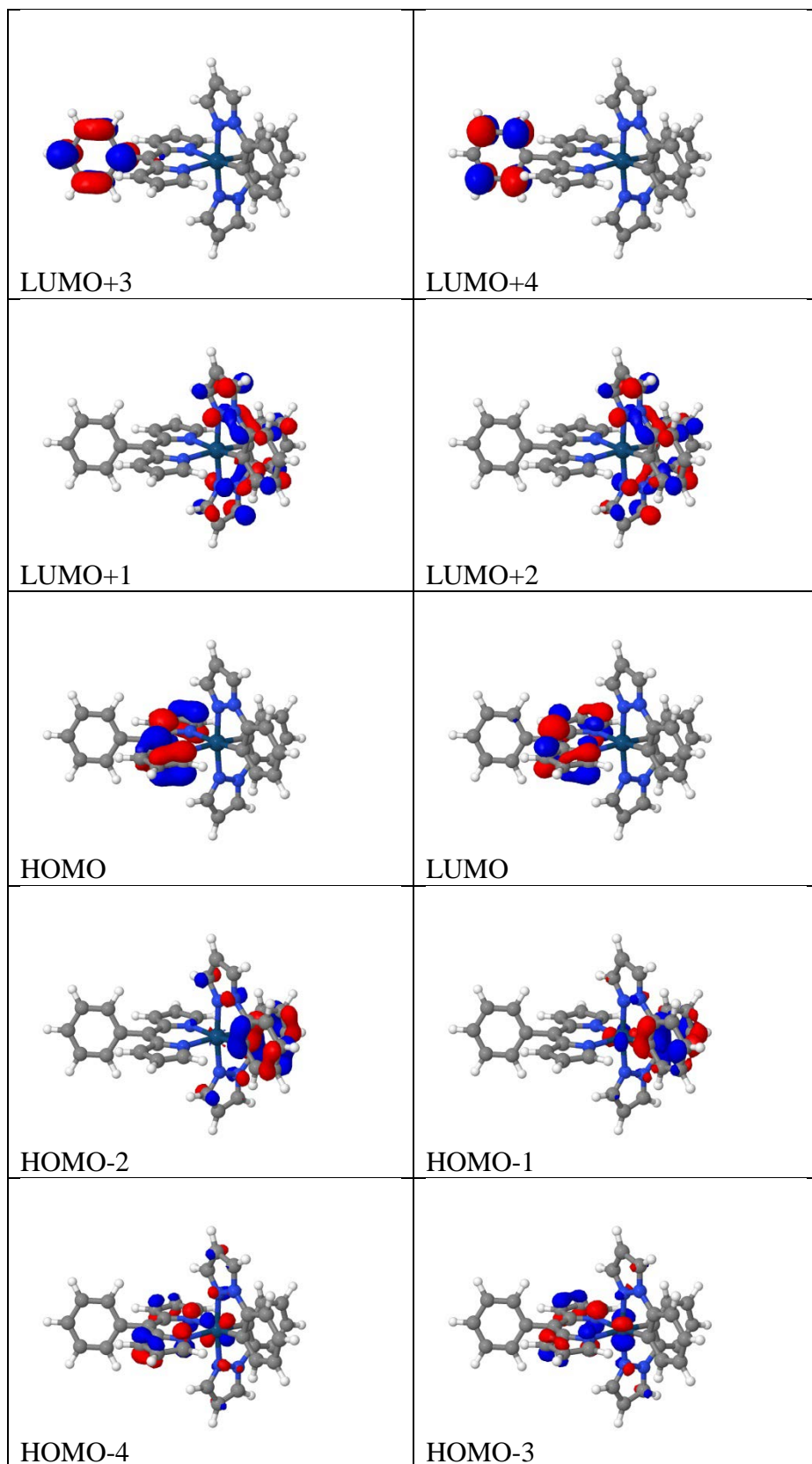


Tabelle A 15: Die fünf höchsten besetzten und die fünf niedrigsten unbesetzten Orbitale der MRCI-Rechnung an der S_0 -, S_4 - und T_1 -Geometrie

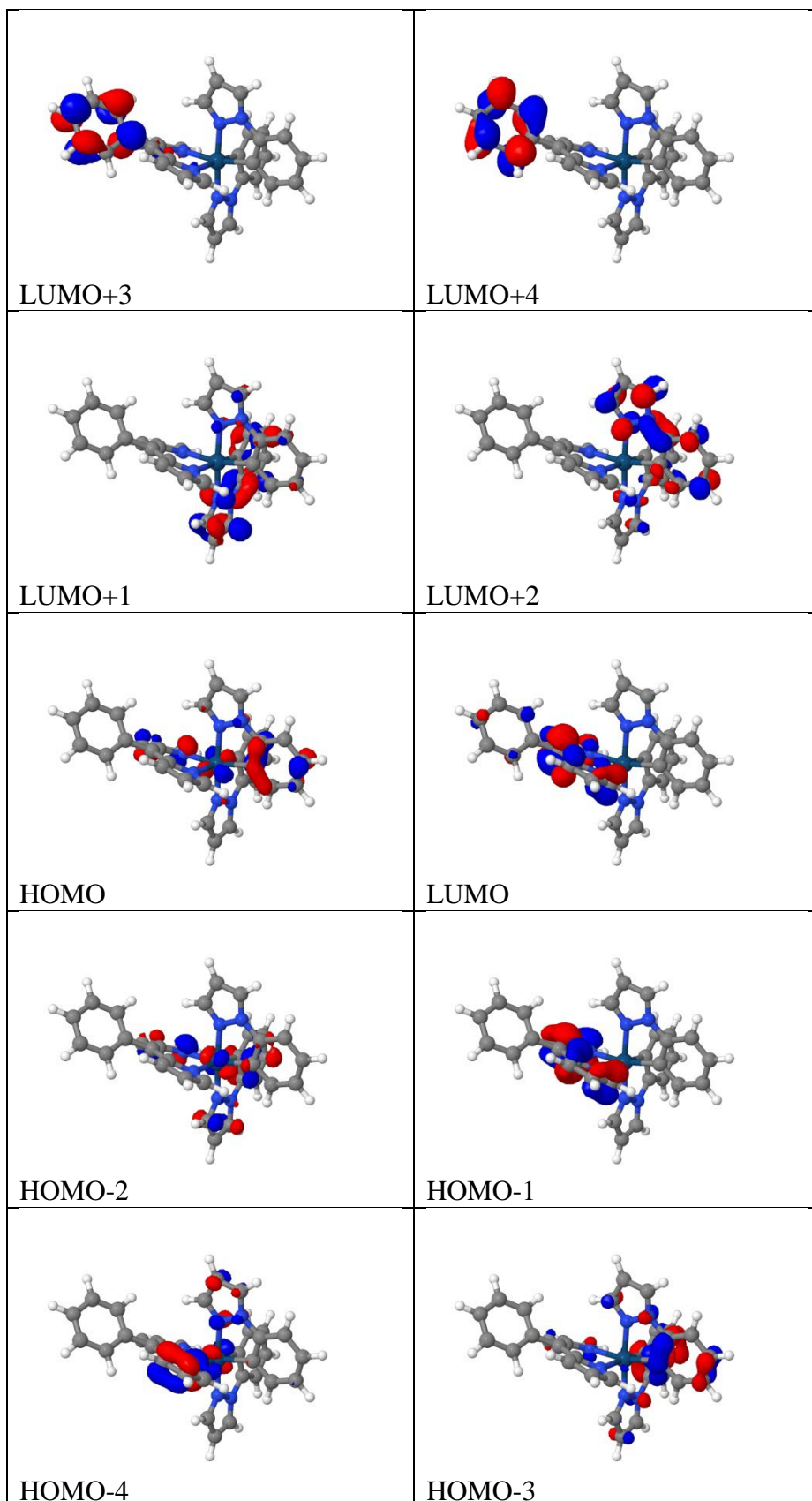


Tabelle A 16: Die fünf höchsten besetzten und die fünf niedrigsten unbesetzten Orbitale der MRCI-Rechnung an der S_1 - Geometrie

Danksagung

Ich danke Frau Prof. Dr. Marian und Herrn Prof. Dr. Lambert von der Universität Würzburg für das interessante und aktuelle Thema. Es war mir eine besondere Freude ein Thema zu bearbeiten, an dem auch unmittelbar experimentell geforscht wird.

Ich danke dem ganzen Arbeitskreis des Instituts für die Hilfe und Unterstützung. Zudem danke ich Johannes Klein für seine von ihm bereitgestellten, experimentellen Daten.

Und ich danke allen weiteren Helfern.