Heinrich-Heine-Universität
Düsseldorf

Masterarbeit

im Studiengang Chemie

zur Erlangung des akademischen Grades
Master of Science

Thema:
Computergestütztes Design von lumineszenten Cu(I)-Komplexen eines viergliedrigen N-heterozyklischen Carbens

Autor:	Tobias Kretschmer <tobias.kretschmer@hhu.de> MatNr. 2397038
Version vom:	7. Juni 2024
Erstgutachterin:	Prof. Dr. Christel Marian
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Christian Ganter

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden vier lineare Akzeptor-Donor-Komplexe untersucht. Den Akzeptorliganden stellt dabei ein neuartiges viergliedriges N-heterocyclisches Carben dar, während beim Donor vier unterschiedliche Liganden, die sich vom Carbazol und vom Acridon ableiten lassen, verwendet wurden. Die Geometrie der Komplexe wurde sowohl für den Grundzustand als auch für mehrere angeregte Zustände optimiert und diese mit DFT/MRCI, SPOCK und VIBES untersucht. Dabei konnten Ratenkonnstanten strahlender (Fluoreszenz und Phosphoreszenz)und nichtstrahlender (ISC und rISC) Prozesse bestimmt, sowie Emissionsspektren erstellt werden. Die in dieser Arbeit berechneten Komplexe lassen sich gut in die bereits bestehende Literatur einordnen. Es konnte gezeigt werden, dass der Diederwinkel zwischen den Liganden einen entscheidenden Einfluss auf die lumineszenten Eigenschaften der Komplexe ausübt. So sinken die Fluoreszenzrate und die ΔE_{S-T} bei einer Änderung des Diederwinkels von 0° auf 90° kontinuierlich ab, während die Phosphoreszenzraten leicht steigen. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass alle Komplexe im roten oder infraroten Bereich emittieren und das Potential haben als TADF-Emitter zu fungieren. Da die ISC-Ratenkonstante immer deutlich höher ist als die Fluoreszenzrate geschieht eine Thermalisierung der Zustände vor der Emission. Besonders der CzF4-Komplex erscheint aufgrund guter Fluoreszenzraten und einem diagonalen Grundzustandskonformer (das das Verhalten im Festkörper verbessert) als erfolgversprechend für weitere Untersuchungen.

Danksagung

Zuerst gilt mein Dank Frau Prof. Dr. Christel M. Marian, die mir die Anfertigung dieser Arbeit in ihrem Arbeitskreis ermöglicht hat. Des weiteren möchte ich mich bei ihr herzlich für die hilfreichen Anregungen und die konstruktive Kritik bei der Erstellung dieser Arbeit bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei Prof. Dr. Christian Ganter für das Zweitgutachten und die schnelle Unterstützung bei organisatorischen Themen bedanken.
Bedanken möchte ich mich außerdem bei Jasper Guhl für die Betreuung während der Bearbeitungszeit, sowie für die vielen hilfreichen Anmerkungen und Erklärungen. Insbesondere möchte ich ihm für das Feedback in den letzten Wochen und dafür, dass er immer für Fragen offen war bedanken.

Zuletzt möchte ich mich auch bei meinen Eltern und Geschwistern, sowie allen guten Freunden bedanken, die mich immer unterstützt und motiviert haben.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **6**
1.1 Moleküle . . . 6
1.2 Bezeichnung der Komplexe . . . 6
1.2.1 Acridon-Komplex . . . 8
1.2.2 DMAC-Komplex . . . 8
1.2.3 Cz-Komplex . . . 9
1.2.4 CzF4-Komplex . . . 9

2 Theorie **10**
2.1 Elektronische Anregung . . . 10
2.1.1 Anregungsarten . . . 10
2.1.2 Angeregte Zustände . . . 13
2.1.3 Geometrie angeregter Zustände . . . 13
2.2 Dichtefunktionaltheorie . . . 13
2.2.1 TDDFT . . . 15
2.2.2 TDA . . . 16
2.3 DFT/MRCI . . . 17
2.4 SES . . . 17
2.5 Raten . . . 19
2.5.1 ISC/rISC . . . 20
2.5.2 Fluoreszenz/Phosphoreszenz . . . 20
2.6 Relativistische Betrachtung . . . 22
2.7 Carbene . . . 24
2.7.1 NHC . . . 24
2.8 Komplexe . . . 26
2.8.1 lineare Metall-Komplexe . . . 27

3 Methoden **28**
3.1 Verwendete Programme . . . 28
3.2 Basissätze . . . 28
3.3 Funktionale . . . 29
3.3.1 BH-LYP . . . 30
3.3.2 PBE0 . . . 30
3.4 SPOCK . . . 31
3.5 Vibes . . . 31

4 Auswertung und Diskussion **33**
4.1 Diederwinkel . . . 33
4.2 Vergleich mit Literatur . . . 33
4.3 Vergleich der Liganden . . . 39
4.4 Theodore . . . 41
4.4.1 Definition der Segmente . . . 41
4.4.2 Beispiel . . . 42
4.5 Rotation . . . 44
4.5.1 Rotation Acridon-Komplex . . . 44
4.5.2 Rotation DMAC-Komplex . . . 45
4.5.3 Rotation Cz-Komplex . . . 50
4.5.4 Rotation CzF4-Komplex . . . 51

4.6 ΔE_{S-T} 54
4.6.1 Energiedifferenz(S-T) Acridon-Komplex 55
4.6.2 Energiedifferenz(S-T) DMAC-Komplex 56
4.6.3 Energiedifferenz(S-T) Cz-Komplex 57
4.6.4 Energiedifferenz(S-T) CzF4-Komplex 58
4.6.5 Energiedifferenz(S-T) Fazit 58
4.7 Spektren 60
4.7.1 Absorptionsspektren 60
4.7.2 Emissionsspektren 62
4.7.3 Vergleich Emissionsspektren 71
4.7.4 Fazit 72
4.8 Acridon-Komplex 72
4.9 DMAC-Komplex 74
4.10 Cz-Komplex 74
4.11 CzF4-Komplex 76
4.12 Ratenkonstanten 77
4.13 Jablonski 80

5 Zusammenfassung und Fazit 83

6 Ausblick 85

Literaturverzeichnis 86

Anhang 88

7 Anhang 88

Eidesstattliche Erklärung 91

1 Einleitung

Heutzutage finden OLEDs vielfältige Anwendungen, u.a. in Displays. Dabei ist die Frage der Energieeffizienz ein großes Thema. Diese ist neben anderen Faktoren stark von der inneren Quantenausbeute, d.h. das Verhältnis der Anzahl an Molekülen, die strahlend emitieren (siehe Abschnitt 2.5.2) zur Anzahl der angeregten Moleküle. Bei einer elektronischen Anregung wie sie bei der Verwendung in Displays der Fall ist werden angeregte Zustände in einem Verhältnis von 25% Singulett und 75% Triplett generiert. Ohne ISC und rISC (siehe Abschnitt 2.5.1) ergeben sich für reine Fluoreszenzemitter eine maximale Quantenausbeute von $0,25$, während für reine Phosphoreszentemitter eine maximale Quantenausbeute von $0,75$ möglich ist. Eine der ersten Ansätze um die Quantenausbeute zu Verbessern war Moleküle mit einem hohen ISC zu konstruieren, bei denen dann theoretisch alle Zustände aus dem Triplett emittieren können und so eine höhere Quantenausbeute erreicht wird. Einer der aktuellsten Ansätze um die Quantenausbeute zu maximieren ist die Verwendung von TADF-Emittern. Diese benötigen eine geringe Phosphoreszenzrate und ein hohes ISC/rISC, sowie eine hohe Fluoreszenzrate. Die Energiedifferenz zwischen dem tiefsten angeregten Singulett-Zustand und dem tiefsten angeregten Triplett-Zustand muss klein genug sein, damit dieser durch thermische Energie überwunden werden kann. Dadurch werden die Anregungen in den tiefsten angegereten Singulett überführt, aus dem sie effizient Licht emittieren können. Dabei wurden u.a. fünfgliedrigen zyklischen (Alkyl(Amino)Carbenen (CAAC) [1] als Akzeptor innerhalb eines Akzeptor-Donor-Komplexs vielfach untersucht. Ein Beispiel dafür ist $^{5}CAAC-Cu-Carbazol$. Die in dieser Arbeit untersuchten $^{4}CAAC-Cu-Donor$ untersuchen das Potential des viergliedrigen N-Heterocyclischen Carbens (siehe Abschnitt 2.7.1) im Hinblick auf seine lumineszenten Eigenschaften.

1.1 Moleküle

In der Arbeit wurden vier Komplexe untersucht. Diese werden in den folgenden Kapiteln beschrieben und sind in Abbildung 4, Abbildung 5, Abbildung 6 und Abbildung 7 abgebildet.

1.2 Bezeichnung der Komplexe

Um die Komplexe leicht und eindeutig voneinander unterscheiden zu können wird im weiterem Verlauf der Arbeit das in den folgenden Unterkapiteln dargestellte Abkürzungssystem verwendet. Diese setzen sich aus einem der in Abbildung 1 abgebildeten Donorliganden und dem Wort Komplex zusammen (Donor-Komplex) und beschreiben den gesamten Komplex mit dem in Abbildung 2 dargestelltem Carben als Akzeptorliganden. Alle Komplexe folgen dabei dem in Abbildung 3 dargestelltem Schema.

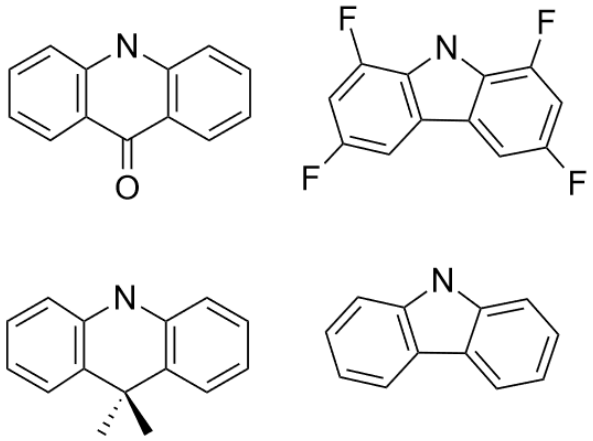

Abbildung 1: verwendete Donoren; links oben: Acridon, links unten: Dimethyldihydroacridin (DMAC), rechts oben: Tetrafluorocarbazol (CzF4), rechts unten: Carbazol (Cz)

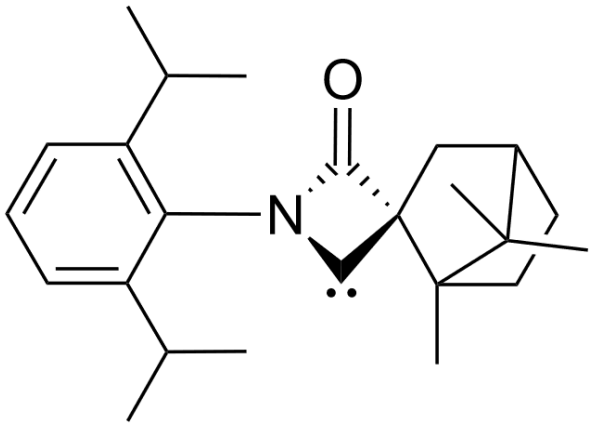

Abbildung 2: verwendetes Carben

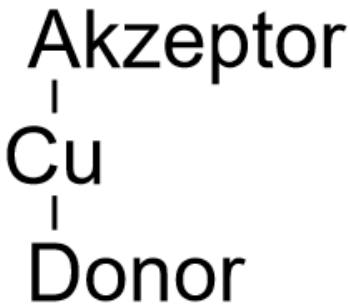

Abbildung 3: Allgemeiner Aufbau der berechneten Komplexe

Im weiterem Verlauf der Arbeit ist mit Carben immer der gesammte Ligand gemeint, während mit Carbenkohlenstoff nur das Kohlenstoffatom gemeint ist, welches formal sechs Elektronen in der äußersten Schale besitzt (siehe Abschnitt 2.7).

1.2.1 Acridon-Komplex

In Abbildung 4 ist der behandelte Komplex mit Acridon Abbildung 1 als Donorligand und dem Carben Abbildung 2 als Akzeptorligand abgebildet. Das als Zentralatom verwendete Metall ist Kupfer.

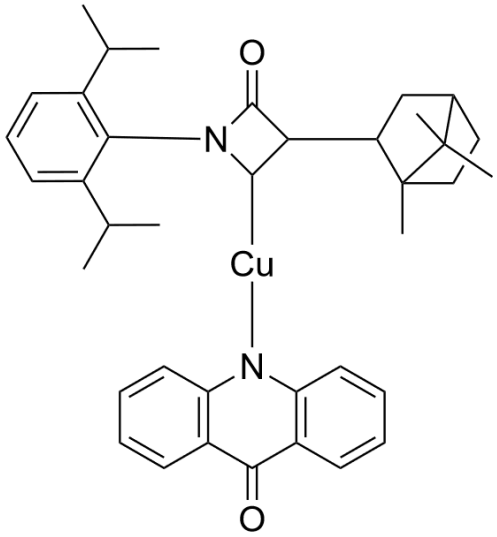

Abbildung 4: Struktur des Acridon-Komplexes

1.2.2 DMAC-Komplex

In Abbildung 5 ist der behandelte Komplex mit Dimethyldihydroacridin Abbildung 1 als Donorligand und dem Carben Abbildung 2 als Akzeptorligand abgebildet. Das als Zentralatom verwendete Metall ist Kupfer.

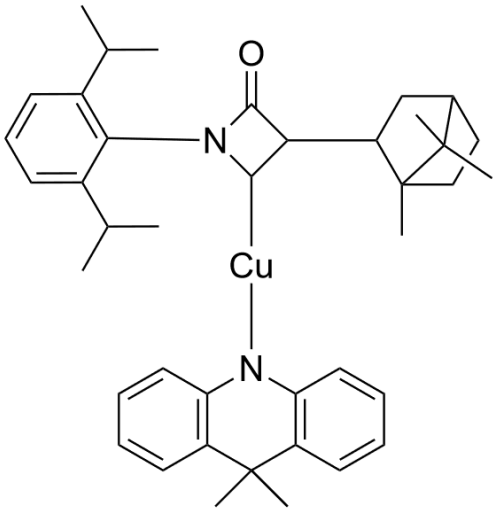

Abbildung 5: Struktur des DMAC-Komplexes

1.2.3 Cz-Komplex

In Abbildung 6 ist der behandelte Komplex mit Carbazol Abbildung 1 als Donorligand und dem Carben Abbildung 2 als Akzeptorligand abgebildet. Das als Zentralatom verwendete Metall ist Kupfer.

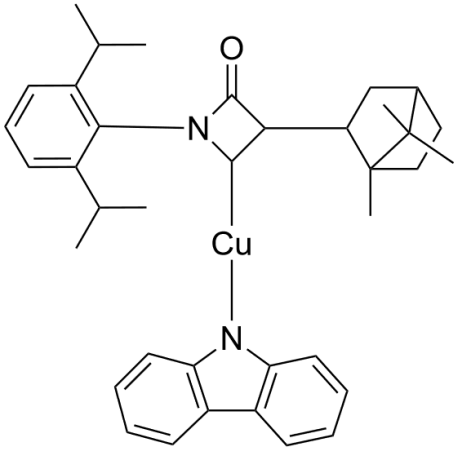

Abbildung 6: Struktur des Cz-Komplexes

1.2.4 CzF4-Komplex

In Abbildung 7 ist der behandelte Komplex mit Tetrafluorocarbazol Abbildung 1 als Donorligand und dem Carben Abbildung 2 als Akzeptorligand abgebildet. Das als Zentralatom verwendete Metall ist Kupfer.

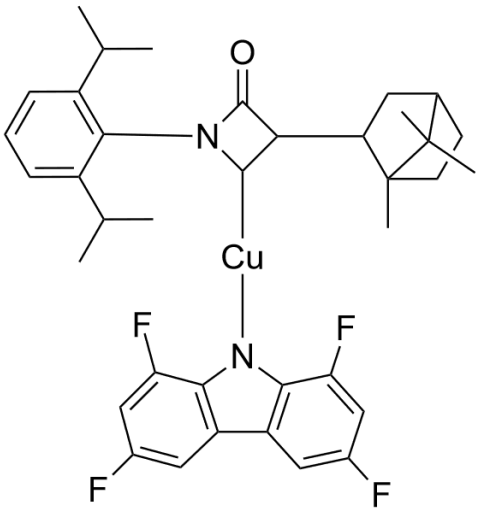

Abbildung 7: Struktur des CzF4-Komplexes

2 Theorie

2.1 Elektronische Anregung

Bei der elektronischen Anregung des Grundzustands wird ein angeregter Zustand angenommen. Dieser kann eine andere Multiplizität als der Grundzustand, welcher oftmals ein Singulett-Zustand ist, annehmen. In dieser Arbeit werden ausschließlich Singulett- und Triplett-Zustände betrachtet, da diese in der Anwendung, z.B. als Farbstoff in einer OLED (organic light-emitting diode, organische Leuchtdiode), die Funktion dominieren.

Ein Singulett-Zustand hat eine Multiplizität von 1 und eine Gesamtspin-Quantenzahl S von 0, während ein Triplett-Zustand eine Multiplizität von 3 und eine Gesamtspin-Quantenzahl S von 1 hat. Der angeregte Triplett-Zustand kann ausgehend von einem Singulett-Grundzustand unter Spinumkehr eines Elektrons erreicht werden. In Tabelle 1 ist dies auch für andere Multiplizitäten aufgelistet.

Die Multiplizität eines Zustands lässt sich über Gleichung 1 aus der Gesamtspin-Quantenzahl S berechnen.

$$Multiplizität = 2 * S + 1 \tag{1}$$

Die Gesamtspin-Quantenzahl S ergibt sich aus der Summe der Spins aller N Elektronen s_i des Systems (Gleichung 2). Hier steht s für den Spin eines einzelnen Elektrons. Dabei muss s_i vektoriell aufaddiert werden. Aufgrund des Pauli Prinzips müssen sich die Spins geschlossener Schalen auf 0 addieren, weswegen es ausreicht sich die offenen Schalen anzuschauen. Da viele Moleküle im Grundzustand keine offenen Schalen besitzen ist dies meist ein Singulett-Zustand.

$$S = \sum_{i=1}^{N} s_i \tag{2}$$

Tabelle 1: Multiplizität

Bezeichnung	Multiplizität	S
Singulett	1	0
Dublett	2	1/2
Triplett	3	1
Quartett	4	3/2
Quintett	5	2

2.1.1 Anregungsarten

Bei Übergangsmetallkomplexen gibt es mehrere Anregungsarten. Diese unterscheiden sich durch die Verschiebung der Elektronendichte während der Anregung. Dabei ist

entscheidend von welchem Liganden oder Metallatom zu welchem Liganden oder Metallatom diese Verschiebung stattfindet. Dies kann gut durch die Betrachtung der dabei beteiligten Orbitale oder der Differenzdichten veranschaulicht werden. Alternativ lässt sich der Anteil einer Anregungsart durch z.B. eine Theodoreanalyse (Abschnitt 4.4) quantifizieren. Bei den meisten Anregungen handelt es sich nicht um eine einzige Anregungsart; stattdessen spielen mehrere eine Rolle. Oftmals überwiegt der Anteil einer Anregungsart deutlich bei der Anregung.

Insgesamt gibt es fünf Anregungsarten bei Übergangsmetallkomplexen, MC, MLCT, LMCT, LLCT und LC, welche im folgenden erläutert werden:

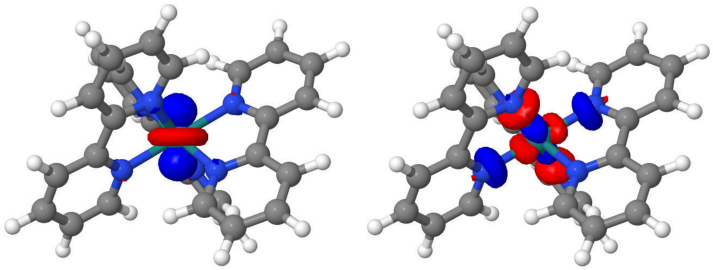

Abbildung 8: Beispiel MC

MC (Abbildung 8, metal-centered): Hier wird Elektronendichte von einem Orbital des zentralen Metallatoms in ein anderes Orbital des Metallatoms übertragen. Häufig handelt es sich dabei um d-Orbitale. Die Liganden nehmen an diesem Prozess nicht Teil und werden nur indirekt durch diesen beeinflusst.

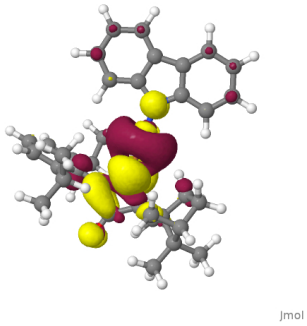

Abbildung 9: Beispiel MLCT

MLCT (Abbildung 9, metal-to-ligand charge transfer): Hier wird Elektronendichte vom zentralen Metallatom auf einen oder mehrere Liganden übertragen (charge transfer).

LMCT (Abbildung 10, ligand-to-metal charge transfer): Hier wird Elektronendichte von einem oder mehreren Liganden auf das zentrale Metallatom übertragen (charge

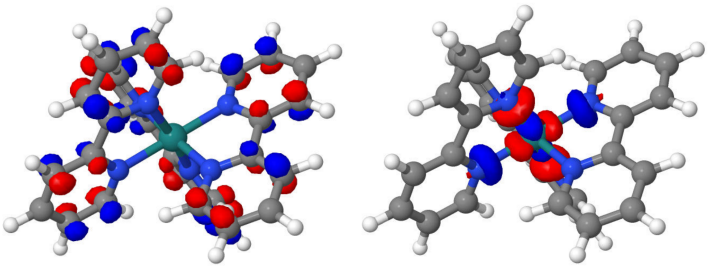

Abbildung 10: Beispiel LMCT

transfer).

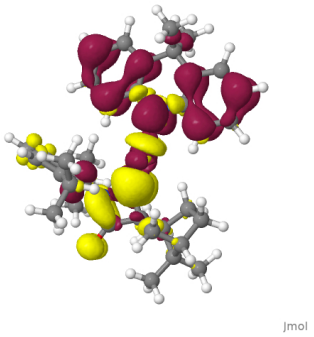

Abbildung 11: Beispiel LLCT

LLCT (Abbildung 11, ligand-to-ligand charge transfer): Hier wird Elektronendichte von einem Liganden auf einen anderen Liganden übertragen (charge transfer). In den in dieser Arbeit betrachteten Komplexen handelt es sich dabei meist um eine Übertragung der Elektronendichte vom ersten Ligand (Acridon, DMAC, Carbazol oder Tetrafluorocarbazol), der damit den Donor darstellt auf den NHC-Liganden, der somit der Akzeptor ist.

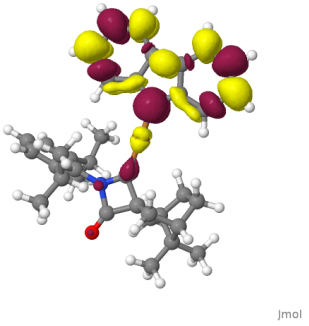

Abbildung 12: Beispiel LC

LC (Abbildung 12, ligand-centered): Die Elektronendichte wird auf einem Liganden umverteilt ohne das andere Liganden oder das Metallatom daran teilnehmen.

2.1.2 Angeregte Zustände

Ein angeregter Zustand kann über die Anregungsart und die Multiplizität charakterisiert werden. An einer Geometrie können mehrere Zustände berechnet werden. Nach der Born-Oppenheimer Näherung bewegen sich Elektronen deutlich schneller als die deutlich schwereren Kerne, weswegen die Betrachtung der verschiedenen Zustände an einer Geometrie, z.B. der Grundzustandsgeometrie, sehr gut die Absorption an dieser Geometrie widerspiegelt. Nach einer Anregung ändert sich jedoch meist die Geometrie und die Kerne passen sich der neuen Elektronenumgebung an, was zu einer neuen Geometrie mit einer meist niedrigeren Energie als die der Summe der Grundzustandsenergie und der Anregungsenergie führt. Da Emission meist nach einer zeitlichen Verzögerung abläuft, die deutlich höhere ist als die Reorganisationszeit der Kerne, muss hierfür die Geometrie an diesem Zustand betrachtet werden.

2.1.3 Geometrie angeregter Zustände

Die Geometrie angeregter Zustände ist von den Zuständen selbst zu unterscheiden. Sie beschreibt meist die günstigste Anordnung der Atomkerne für einen bestimmten Zustand (z.B. Singulett-MLCT-Zustand). Andere Zustände können auch für diese Geometrie eines angeregten Zustands berechnet werden.

2.2 Dichtefunktionaltheorie

Dieser Abschnitt orientiert sich inhaltlich an [2]. Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist eine Theorie bei der, im Gegensatz zu z.B. Hartrre-Fock, die Elektronendichte ρ für die Berechnung der Eigenschaften, insbesondere der Energien, eines Systems, z.B. eines Moleküls, benutzt wird. Dafür wird ein Dichtefunktional, d.h. eine Funktion, welche die Elektronendichte als Argument verwendet, verwendet. Die Elektronendichte wird dabei durch einer Funktion, die wiederum vom Ort abhängig ist, bestimmt.

Mit DFT lässt sich im Gegensatz zu Hartree-Fock auch die Korrelationsenergie mit berücksichtigen. Antriebskraft für die Entwicklung der DFT ist der Umstand, dass die Wellenfunktion von vier Koordinaten (Spin und drei Raumkoordinaten) pro Elektron abhängig und nicht intuitiv ist. Anstelle der Wellenfunktion wollte man eine physikalische Observable benutzen. Da der Hamilton-Operator $\hat{H}$ (Gleichung 3)

$$\hat{H} = \hat{T}_k(R_\alpha) + \hat{T}_e(r_i) + \hat{V}_{ke}(r_i, R_\alpha) + \hat{V}_{ee}(r_i, r_j) + \hat{V}_{kk}(R_\alpha, R_\beta) \tag{3}$$

nur von der Position R und Ladung der Kerne Z, sowie der Anzahl an Elektronen N abhängig ist, erscheint die Dichte als geeignete Wahl. Das Integral der Dichte über den

gesamten Raum ergibt die Anzahl der Elektronen (Gleichung 4). Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass zwischen der Dichte und Ort und Ladung der Kerne ein Zusammenhang besteht (Gleichung 5).

$$N = \int \rho(r) dr \tag{4}$$

$$\frac{\partial \rho(r_A)}{\partial r_A} = -2 Z_A \rho(r_A) \tag{5}$$

Mit dem 1. Hohenberg-Kohn Theorem (Hohenberg-Kohn Existence Theorem) konnte gezeigt werden, dass die Grundzustandsdichte den Hamiltonoperator und damit auch die Wellenfunktion bestimmt. Mit dem 2. Hohenberg-Kohn Theorem (Hohenberg-Kohn Variational Theorem) wurde gezeigt, dass die Dichte einem Variationsprinzip folgt. Damit ist die aus einer Dichte folgende Energie größer oder gleich der echten Grundzustandsenergie E_0 (Gleichung 6).

$$E[\rho] \geq E_0 \tag{6}$$

Allerdings ist weder die Dichte noch das exakte Dichtefunktional bekannt. In der Kohn-Sham-DFT ergibt sich die Elektronendichte aus den optimierten Kohn-Sham-Orbitalen (Gleichung 7).

$$\rho = \sum_{i=1}^{N} |\psi|^2 \tag{7}$$

Die Formulierung des Gesamtenergie $E_{ges}[\rho(r)]$ (Gleichung 8) geschieht über eine klassische Formulierung der Wechselwirkungen $V_{ne}[\rho(r)]$ und $V_{ee}[\rho(r)]$, sowie die kinetische Energie von nicht-wechselwirkenden Elektronen $T_e[\rho(r)]$.

$$E_{ges}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \tag{8}$$

$T_e[\rho(r)]$ ergibt sich analog zu Hartree-Fock aus der Summe der kinetischen Energietermen T_i der Teilchen (Gleichung 9).

$$T_e[\rho(r)] = \sum_{i=1}^{N} T_i \tag{9}$$

Zusätzlich gibt es noch den Korrekturterm $E_{XC}[\rho(r)]$. Dieser enthält neben Austauschwechselwirkung und Korrelationsenergie auch Korrekturen für die Selbstwechselwirkung. Das zugehörige Funktional heißt Austauschkorrelationsfunktional. Demzufolge lässt sich die Schrödingergleichung (Gleichung 10)

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{10}$$

für Kohn-Sham-DFT als Summe der Einelektronenoperatoren, welche die Pseudoeigenwertgleichung (Gleichung 11)

$$h_i^{KS}\psi_i = \epsilon_i\psi_i \tag{11}$$

erfüllen, schreiben. h_i^{KS} (Gleichung 12) ist hierbei als

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{n}\frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \int\frac{\rho(r)}{|r_i - r|}dr + V_{XC} \tag{12}$$

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}}{\partial\rho} \tag{13}$$

definiert. Weitere Informationen zu den Dichtefunktionalen gibt es in Abschnitt 3.3.

2.2.1 TDDFT

TDDFT (Time-dependent DFT) ist eine Erweiterung der in Abschnitt 2.2 besprochenen Dichtefunktionaltheorie (DFT). Im Unterschied zu DFT ist bei TDDFT das effektive Potential ν_{KS} und die verwendete Dichte zeitabhängig. Dementsprechend muss eine zeitlich abhängige Schrödingergleichung verwendet werden [3].

$$\nu_{KS}(r,t) = \nu_{ext}(r,t) + \nu_{Hartree}(r,t) + \nu_{XC}(r,t) \tag{14}$$

In Gleichung 14 beschreibt ν_{ext} die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen, das auch als externes Potential bezeichnet wird, während $\nu_{Hartree}$ die klassische Elektronen-Elektronen Wechselwirkung beschreibt. Das Austauschkorrelationspotential ist ν_{XC}.

Für TDDFT wird die nichtrelativistische zeitabhängige Schrödingergleichung (Gleichung 15 verwendet.

$$i * \frac{\delta}{\delta t}\Psi(r,t) = \hat{H}(r,t)\Psi(r,t) \tag{15}$$

In dieser ergibt die Anwendung des zeit- und ortsabhängigen Hamiltonoperators $\hat{H}(r,t)$ auf die Wellenfunktion die zeitliche Ableitung dieser Wellenfunktion. Dabei lässt sich der Hamiltonoperator in die Summe aus kinetischer Energie $\hat{T}(r)$, Elektron-Elektron Wechselwirkung $\hat{W}(r)$ und eines externen Potentials $\hat{W}_{ext}(r)$ zerlegen.

$$\hat{H}(r,t) = \hat{T}(r) + \hat{W}(r) + \hat{W}_{ext}(r) \tag{16}$$

Diese drei Bestandteile aus Gleichung 16 sind wiederum abhängig von den Bestandteilen des effektiven Potentials aus Gleichung 14 [3]. Die konkrete Form von $\hat{W}_{ext}(r)$ ist auch hier abhängig vom gewähltem Funktional (siehe Abschnitt 3.3).

Für ein gegebenes effektives Potential lässt sich mit dem Ruge-Gross Theorem zeigen, dass die Dichte durch dieses eindeutig festgelegt wird. Somit ergibt sich eine zeitabhängige Dichte $\rho(r,t)$.

Aus der Kohn-Sham lineare Antwort Theorie folgt die Eigenwertgleichung aus Gleichung 17 [4].

$$\begin{pmatrix} A & -B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \omega * \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} \tag{17}$$

$$A = \delta_{ij} * \delta_{ab} * \delta_{\sigma\tau} * (\epsilon_{a\sigma}^{KS} - \epsilon_{i\tau}^{KS}) + (a_\sigma * i_\sigma | j_\tau * b_\tau) + (a_\sigma * i_\sigma | \omega_{\sigma\tau} | j_\tau * b_\tau) \tag{18}$$

$$B = (a_\sigma * i_\sigma | j_\tau * b_\tau) + (a_\sigma * i_\sigma | \omega_{\sigma\tau} | j_\tau * b_\tau) \tag{19}$$

In Gleichung 18 und Gleichung 19 stehen i und j für im Grundzustand besetzte Orbitale, während a und b für im Grundzustand unbesetzte (virtuelle) Orbitale stehen. Die Lösung der Eigenwertgleichung ist die Anregungsenergie ω. Für eine numerische Lösung müssen A und B variiert werden [4].

2.2.2 TDA

Oftmals ergeben sich bei der Verwendung von TDDFT Tripleett Instabilitäten. Die Anfälligkeit der Rechnungen auf diese lässt sich durch die Verwendung von TDA bei Triplett Rechnungen deutlich verringern [4].

Bei der Tamm Dancoff Approximation (TDA) wird in der Eigenwertgleichung für TDDFT (Gleichung 17) der Parameter

$$B = 0 \tag{20}$$

gesetzt und erzeugt somit Gleichung 21.

$$\begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & A^* \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \omega * \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} \tag{21}$$

Dadurch ergibt sich, dass

$$A * X = \omega * X \tag{22}$$

wird, womit nur Anregungen von besetzten Orbitalen zu virtuellen Orbitalen möglich sind. Da A hermitesch ist kann ω keine imaginären Werte annehmen und ergibt somit physikalische Werte.

Die Verwendung von TDA in TDDFT lässt sich mit der Verwendung von CIS (Configuration Interaction Singles) in Hartree-Fock vergleichen [4].

2.3 DFT/MRCI

DFT/MRCI ist eine von S.Grimme und M.Waletzke [5]entwickelte Methode, die Dichtefunktionaltheorie und Multi-Reference Configuration-Interaction kombiniert. Sie ist für das BH-LYP Funktional (Abschnitt 3.3.1) parametrisiert und ermöglicht auch die Berechnung von großen Molekülen. In dieser Arbeit wurde der R 2022 [6] Hamiltonian verwendet, welcher die neueste Iteration der Hamiltonoperatoren darstellt. Dieser zeichnet sich dadurch aus, dass er zwischen Doppeltanregungen aus dem selben und unterschiedlichen Orbitalen differenziert und somit Doppeltanregungen im generellen besser beschreiben kann [6]. Da für die genaue Beschreibung von Grund- und angeregten elektronischen Zuständen sowohl dynamische als auch nicht-dynamische Korrelationseffekte berücksichtigt werden müssen, ist die grundlegende Idee hinter DFT/MRCI, die dynamischen Korrelationen mit Kohn-Sham DFT und die nicht dynamischen mit MRCI zu beschreiben [5]. Aus den Kohn-Sham Orbitalen werden an Spin -und Raumsymmetrie angepasste configuration state functions (CSFs) konstruiert. Da nur die wichtigsten CSFs benutzt werden, ergibt sich ein relativ geringer Rechenaufwand. Die Matrixelemente eines Hamiltonoperators zwischen zwei CSFs lassen sich in Diagonalelemente mit gleichwertiger räumlicher Besetzung und Außerdiagonalelemente mit Ein- oder Zwei-Elektronen Unterschieden unterteilen [5] [7]. Die Diagonalelemente der DFT/MRCI-Hamiltonoperatoren basieren auf einer Korrektur der exakten Elemente mit KS Orbitalenergien und skalierten Zweielektronenintegralen [5]. Die Außerdiagonalelemente mit gleichartiger räumlicher Besetzung werden exakt berechnet und skaliert, um zu den Korrekturen der Diagonalelemente zu passen [5]. Um Doppeltzählungen zu vermeiden, werden die Außerdiagonalelemente mit Ein- oder Zwei-Elektronen-Unterschieden abhängig von ihrer Energiedifferenz auf Null skaliert (Dämpfungsfunktion) [5].

2.4 SES

Das Volumen eines Moleküls oder Systems innerhalb seiner Umgebung ist entscheidend für seine chemischen Eigenschaften. In quantenchemischen Rechnungen wird ein Solvent Model (Lösungsmittelmodell) benutzt um ein System in Lösung zu beschreiben. Im impliziten Modell wird das Lösungsmittel nur implizit durch ein homogenes polarisierbares Medium genähert [8]. Explizite Moleküle des Lösungsmittel werden hier nicht beschrieben. In PCM wird das Lösungsmittel als Störung (perturbation) des Hamiltopnoperators behandelt. Dies ist in Gleichung 23 beschrieben. Hier beschreibt $r_{Molekül}$ die Koordinaten des Moleküls.

$$\hat{H}_{Gesamt}(r_{Molekül}) = \hat{H}_{Molekül}(r_{Molekül}) + \hat{V}_{Molekül+Lösungsmittel}(r_{Molekül}) \tag{23}$$

Dabei setzt sich $\hat{V}_{Molekül+Lösungsmittel}(r_{Molekül})$ aus Interaktionsoperatoren Q zusammen. Die normalerweise im impliziten Modell benutzte Definition ist in Gleichung 24 angegeben.

$$Q = Q_{Kavität} + Q_{elektrostatisch} + Q_{dispersion} + Q_{repulsion} \tag{24}$$

Es gibt mehrere Möglichkeiten die für Gleichung 24 benötigte Kavität zu definieren (siehe Abbildung 13). SES (solvent-excluded surface) ist eine davon.

SES beschreibt jenes Volumen, dass durch das Molekül eingenommen wird, wenn sowohl Molekül als auch Lösungsmittel über das Van-der-Waals-Volumen definiert werden. Das Van-der-Waals-Volumen eines Moleküls ist das Volumen, dass von einem Molekül eingenommen wird, wenn alle Atome des Moleküls als harte Kugeln mit dem Van-der-Waals-Radius angenommen werden [8]. Dementsprechend ergibt sich das SES-Volumen des Moleküls als Summe aus dem Van-der-Waals-Volumen des Moleküls und dem Zwischenvolumen (interstitial volume).

Das Zwischenvolumen besteht aus Packungsdefekten zwischen den Atomen des Moleküls und eines Probemoleküls [8].

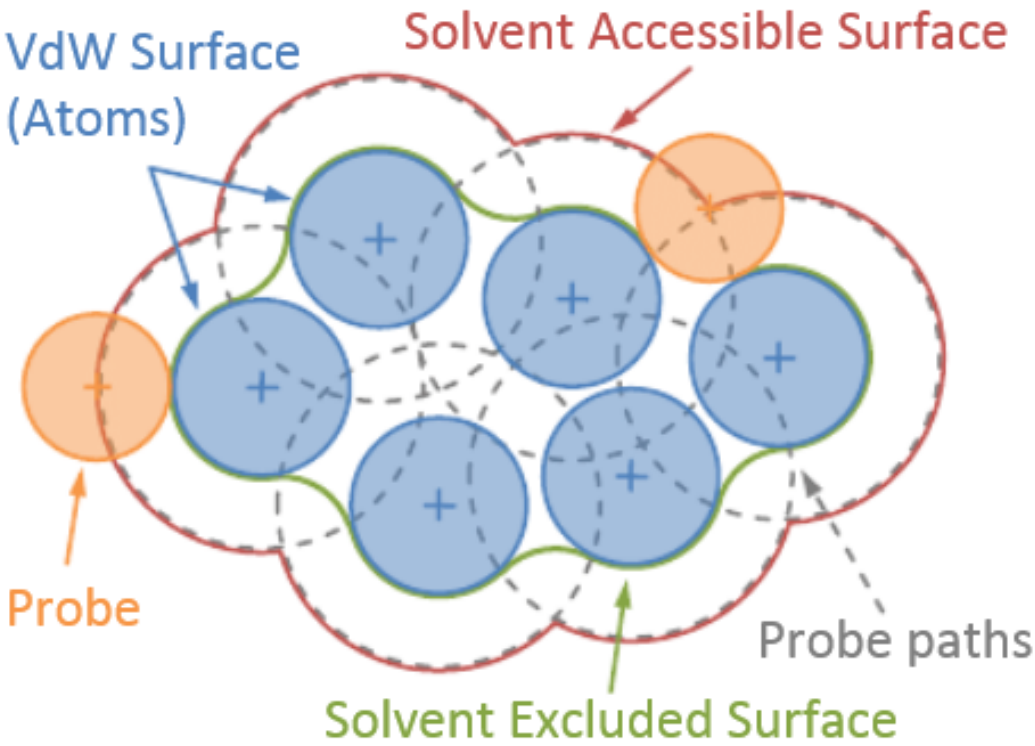

Abbildung 13: Veranschaulichung der Volunina für SES entnommen aus [9]

In Abbildung 13 sind die verschiedenen Volumina und ihre Beszeichnung aufgelistet. SES und SAS (solvent accessible surface) unterscheiden sich dadurch dass bei SES

die Oberfläche Bewegung der Außenseite der Probe benutzt wird, während SAS die Bewegung des Mittelpunkts der Probe betrachtet.

2.5 Raten

Angeregte Zustände (siehe Abschnitt 2.1.2) haben mehrere Möglichkeiten wieder in den Grundzustand zurückzukehren. Diese sind in Abbildung 14 schematisch aufgezeigt.

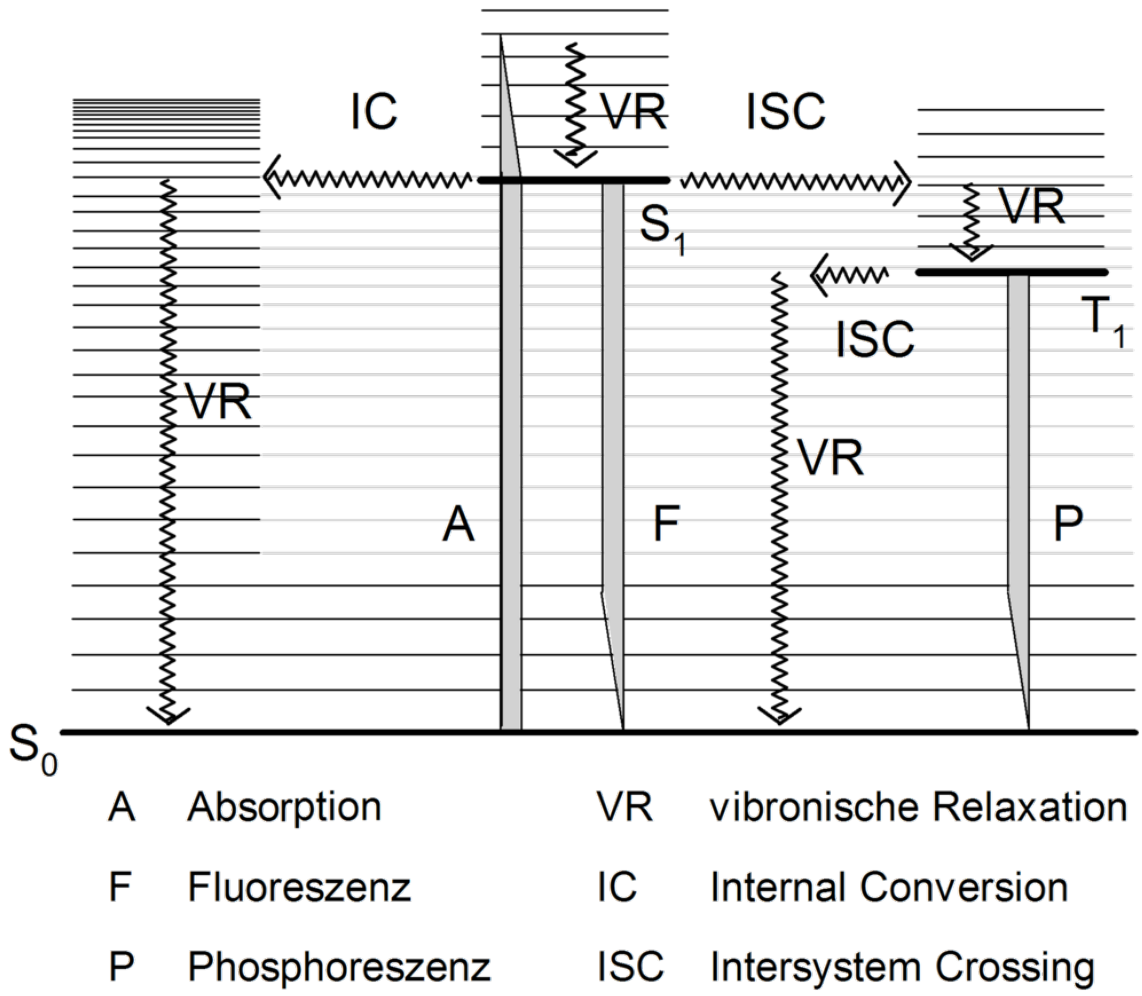

Abbildung 14: Jablonski zur Veranschaulichung der Übergänge entnommen aus [10]

Sollte der angeregte Zustand die gleiche Multiplizität (siehe Abschnitt 2.1) wie der Grundzustand besitzen kann dies strahlend direkt durch Fluoreszenz (siehe Abschnitt 2.5.2) oder direkt durch IC (Internal Conversion) geschehen. Falls der angergte Zustand und der Grundzustand eine unterschiedliche Multiplizität aufweisen so kannn direkt durch Phosphoreszenz (siehe Abschnitt 2.5.2) oder ISC (siehe Abschnitt 2.5.1) in diesen gewechselt werden. Vor und nach einem Übergang relaxiert der Zustand meist noch vibronisch (vibronische Relaxation), da er sich oftmals nicht im niedrigstem Schwingungszustand dieses elektronisch angeregten Zustands befindet und der Überlapp zu einem höheren Schwingungszustand eines anderen elektronischen

Zustands oftmals größer ist. Neben den direkten Übergängen (in einem Schritt) in den Grundzustand (oder einen anderen Zustand) kann auch indirekt (in mehreren Schritten) gewechselt werden. So wechselt ein elektronisch höher angeregter Zustand, z.B. der S2 (der energetisch zweitniedrigste angeregte Singulettzustand) meist in den niedrigsten angeregten Zustand einer gegebenen Multiplizität (hier S1) bevor strahlende Übergänge stattfinden. Dies wird auch als Kashas-Regel bezeichnet.
Um bestimmen zu können welchen Weg ein System wahrscheinlich nimmt müssen sich dementsprechend die Übergangsraten der einzelnen Übergänge angeschaut werden. Sollte beim S1 z.B. die Fluoreszenzrate deutlich geringer sein als die ISC-Rate zum T1, so ist davon auszugehen, dass die Emission voraussichtlich als Phosphoreszenz aus dem T1 geschieht. Falls aber die Phosphoreszenzrate deutlich kleiner ist als die Fluoreszenzrate und ISC und rISC ähnlich groß sind, wäre wieder von einer Fluoreszenz aus dem S1 auszugehen. Ähnliche Ausgangslagen sind oft bei einem TADF-Emitter zu beobachten. Bei einem TADF-Emitter (Thermally activated delayed fluorescence-Emitter) ist die Phosphoreszenz langsam genug und die Energielücke zwischen S1 und T1 so klein, dass sie durch die Umgebungstemperatur überwunden werden kann.

2.5.1 ISC/rISC

ISC (Intersystem Crossing) und rISC (reverse Intersystem Crossing), bzw. Interkombination und reverse Interkombination, bezeichnen nichtstrahlende Übergänge von einem elektronisch angeregten Zustand (siehe Abschnitt 2.1.2) in einen anderen angeregten Zustand. Beim Übergang muss sich für einen ISC und rISC die Multiplizität (siehe Abschnitt 2.1) ändern, während die Energie des Systems gleich bleibt. So geschieht ein Wechsel in einen höheren Schwingungszustand eines anderen elektronisch angeregten Zustands. Meist handelt es sich bei einem ISC um einen Übergang von einem Singulett- zu einem Triplett-Zustand, während ein rISC den Übergang von einem Triplett- zu einem Singulett-Zustand beschreibt. Es können auch Übergänge zwischen anderen Multiplizitäten stattfinden.

2.5.2 Fluoreszenz/Phosphoreszenz

Bei Fluoreszenz und Phosphoreszenz handelt es sich um Unterarten von Lumineszenz, d.h. der strahlenden Desaktivierung eines angeregten Zustands (meist in den Grundzustand). Oftmals wird die Unterscheidung zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz über die Lebensdauer τ der entsprechenden fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Zustände getroffen. So sind fluoreszierende Zustände meist deutlich kurzlebiger als phosphoreszierende Zustände. Die Lebensdauer ergibt sich entsprechend Gleichung 25

aus dem Kehrwert der Ratenkonstante k des Übergangs.

$$\tau = \frac{1}{k} \tag{25}$$

In dieser Arbeit werden wir eine andere Definition benutzen. Fluoreszenz meint hier eine Emission (strahlender Übergang mit Änderung der Energie) aus dem Singulett-Zustand (meist S1) ohne Spinwechsel, während Phosphoreszenz hier die Emission aus einem Triplett-Zustand (meist T1) mit Spinwechsel geschieht. Oftmals muss für eine Phosphoreszenz das Molekül nach der Anregung und eventueller vibronischer Relaxation (VR) erst durch ISC (siehe Abschnitt 2.5.1) in einen Triplett-Zustand übergehen. Bei einer elektronischen Anregung, d.h. durch das Anlegen einer Spannung und nicht durch die Absorption eines Photons, wird ein Besetzungsverhältnis von 25% Singulettzuständen und 75% Triplettzuständen erhalten. Um eine möglichst hohe Quantenausbeute zu erhalten müssen die Zustände erst durch ISC oder rISC in eine Multiplizität übergehen, aus der dann emitiert wird. Ein TADF-Emitter ermöglicht eben dieses. Hier geschieht die Emission aus dem Singulett nachdem der Triplett durch rISC in den Singulett überführt wird. Die Energiedifferenz zwischen dem vibronischem Schwingungszustand des elektronisch angeregten Zustands und dem Schwingungszustand des Grundzustands bestimmt damit die Farbe des beim strahlenden Übergang erzeugten Photons. So ergibt sich die Energie in Gleichung 26 aus dem Produkt der Frequenz ν und dem Plankschem Wirkungsquantum, welches eine Konstante ist.

$$Energie = h * \nu \tag{26}$$

Das Planksche Wirkungsquantum ist exakt definiert (siehe Gleichung 27).

$$h = 6,62607015 * 10^{-34} Js \tag{27}$$

Da eine Farbe klassisch über die Wellenlänge λ definiert ist muss die Frequenz mit Gleichung 28 noch umgerechnet werden.

$$c = \lambda * \nu \tag{28}$$

Dabei stellt c die Lichtgeschwindigkeit dar, welche für ein Medium konstant ist (siehe Gleichung 29). Sie ergibt sich aus dem Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c und dem Brechungsindex η.

$$c_{Medium} = \frac{c}{\eta} \tag{29}$$

Die Lichtgeschwindigkeit c im Vakuum lässt sich dabei wieder in Abhängigkeit zu anderen Konstanten ausdrücken. Dies ist in Gleichung 30 zu sehen.

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 * \mu_0}} \tag{30}$$

Diese Konstanten sind die elektrische Feldkonstante ϵ_0 und die magnetische Feldkonstante μ_0 im Vakuum.

Die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist exakt definiert (siehe Gleichung 31).

$$c = 299.792.458 \frac{m}{s} \tag{31}$$

Da bei der Emission bei Molekülen nicht immer aus dem exakt gleichem Schwingungszustand des angeregten Zustands und nicht immer in den exakt gleichen Schwingungszustand des Grundzustands emittiert wird, ergibt sich im Spektrum keine scharfe Linie, wie sie oftmals in Atomabsorptionsspektren zu sehen sind, sondern breitere Peaks.

2.6 Relativistische Betrachtung

Für eine bessere Beschreibung von Systemen müssen relativistische Effekte berücksichtigt werden. Über den Lorentzfaktor γ (siehe Gleichung 32) können relativistische Effekte wie Zeitdilatation (siehe Gleichung 33), Längenkontraktion (siehe Gleichung 34) und die relativistische Masse (siehe Gleichung 35) berechnet werden.

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \tag{32}$$

Hier beschreibt v die Geschwindigkeit des Objekts und c die Lichtgeschwindigkeit. Bei einer Geschwindigkeit gegen 0 ist der Lorentzfaktor 1 und es gelten die Regeln der klassischen Physik. Je näher sich v der Lichtgeschwindigkeit annähert, desto größer wird der Lorentzfaktor und damit der relativistische Einfluss.

$$t = t_0 * \gamma \tag{33}$$

Hier ist t die Zeit im bewegten System und t_0 die Zeit im ruhenden System.

$$l = \frac{l_0}{\gamma} \tag{34}$$

Hier ist l die kontrahierte Länge und l_0 die Länge im ruhenden System.

$$m = m_0 * \gamma \tag{35}$$

Hier ist m die beschleunigte Masse und m_0 die Ruhemasse.

Aus der Ruhemasse lässt sich über Gleichung 36 die Ruheenergie E_0 berechnen.

$$E_0 = m_0 * c^2 \tag{36}$$

Es kann gezeigt werden, dass der Viervektor $\Box$ in Gleichung 37 invariant unter Lorentztransformation ist.

$$\Box = \begin{pmatrix} \frac{\delta}{\delta x} \\ \frac{\delta}{\delta y} \\ \frac{\delta}{\delta z} \\ \frac{-i\delta}{c\delta t} \end{pmatrix} \tag{37}$$

Bei einem freien Teilchen ergibt sich die Energie aus Gleichung 40. Dabei wird der kinetische Impuls $\vec{\pi}$ verwendet.

$$\vec{\pi} = m * \vec{v} \tag{38}$$

$$\vec{\pi}^2 = \frac{E^2}{c^2} - m_0^2 * c^2 \tag{39}$$

$$E^2 = m^2 * c^4 + \vec{\pi}^2 * c^2 \tag{40}$$

Die Quantifizierung von Gleichung 40 führt zur Klein-Gordon-Gleichung.

Für die Anwendung der Relativitätstheorie auf gebundene Teilchen (z.B. Moleküle) muss die Schrödingergleichung angepasst werden. Daraus ergibt sich die Diracgleichung in Gleichung 41 und der Dirac-Hamiltonoperator in Gleichung 42.

$$i\hbar\frac{\delta}{\delta t}\Psi = c * \vec{\alpha} \cdot (-i\hbar\nabla + e\vec{A})\Psi + \beta mc^2\Psi - e\phi\Psi \tag{41}$$

$$\hat{H}_D = c * \vec{\alpha} \cdot (-i\hbar\nabla + e\vec{A}) + \beta mc^2 - e\phi \tag{42}$$

Dabei ist $\vec{\alpha}$ ein Vektor der drei 4 x 4 Matrizen enthält, die sich wiederum aus den Paulimatrizen zusammensetzen, wodurch sie den Spin enthalten, und β ist eine 4 x 4 Matrix, die nur Diagonalelemente enthält.

In einer relativistischen Betrachtung werden Spin-Orbit-Coupling (SOC) und Spin-Spin-Coupling (SSC) relevant. Diese lassen sich phänomenologisch mit Gleichung 43 und Gleichung 44 beschreiben.

$$\hat{H}_{SO} = A_{SO}(r) * \vec{\hat{L}} \cdot \vec{\hat{S}} \tag{43}$$

$$\hat{H}_{SS} = \hat{S}^{(1)}\hat{D}^2_{SS}\hat{S}^{(1)^{(0)}} \tag{44}$$

Hier ist $\vec{\hat{L}}$ der Gesamtdrehimpulsoperator (total angular momentum) und $\vec{\hat{S}}$ ist der Gesamtspinoperator, während $\hat{D}^2_{SS}$ ein spurloser Tensoroperator zweiten Rangs darstellt.

2.7 Carbene

Carbene als Stoffklasse beschreiben Moleküle mit einem Kohlenstoffatom mit einem Elektronensextett anstelle eines Elektronenoktetts. Dieses Kohlenstoffatom besitzt zwei Bindungen (vier Elektronen) und zwei nichtbindende Elektronen. Diese nichtbindenden Elektronen können gepaart(Singulett-Carben) oder ungepaart und damit als Diradikal (Triplett-Carben) vorliegen. Aufgrund der hohen Reaktivität dieser Carbene sind viele nicht stabil.
Oftmals werden Carbene durch Mesomerie stabilisiert oder dadurch, dass Bindungspartner Elektronendichte in das unbesetzte Orbital des Carbens geben. Eine Untergruppe dieser Carbene, die häufig stabil sind sind die N-Heterocyclische Carbene (NHCs; siehe Abschnitt 2.7.1). Stabile Carbene werden gerne für die Katalyse oder für die Stabilisierung von Radikalen benutzt. Aufgrund des freien Elektronenpaars am Kohlenstoff eignen sich Carbene als starke σ-Donor in der organometallischen Komplexchemie. Ein Carben wird durch die Bindung zum Metallatom oftmals zusätzlich stabilisiert. Dies geschieht meist durch π-Rückbindung, bei der das Metall Elektronendichte in das das freie Orbital auf dem Carbenkohlenstoff überträgt

2.7.1 NHC

Dieser Abschnitt wurde mit [11] erstellt. Die Stoffklasse der N-Heterocyclischen Carbene (NHC) besitzen ein Carben innerhalb eines Stickstoffhaltigen Heterocyclus, z.B. eines fünfgliedigen Rings. Durch den -I (induktiver Effekt; elektronenziehend) und den +M (mesomerer Effekt; freies Elektronenpaar) der Heteroatome im NHC kann das Carben stabilisiert werden. In Abbildung 15 sind Beispiele von NHCs sortiert nach der Ringgröße und mit dem Namen des Heterocyclus, von dem sie sich ableiten, aufgelistet. Das Carbenkohlenstoffatom ist hierbei immer mindestens einem Stickstoffatom direkt benachbart. Der zweite Nachbar kann ein weiteres Heteroatom aber auch ein sp3- oder sp2-hybriditisiertes Kohlenstoffatom sein. Durch die unterschiedliche Wahl der Reste können die elektronischen und sterischen Eigenschaften eines NHCs modifiziert werden bzw. das Carben weiter stabilisiert werden. In der Katalyse werden NHCs oftmals als bessere Alternative für Phosphinliganden verwendet, da viele NHC-Komplexe oxidationsunempfindlicher und temperaturstabiler sind als Phosphinkomplexe.

In Abbildung 16 sind die Grundstrukturen zweier sechsgliedriger NHCs dargestellt. Diese leiten sich meist vom MAC (Monoamidocarben) oder vom DAC (Diamidocar-

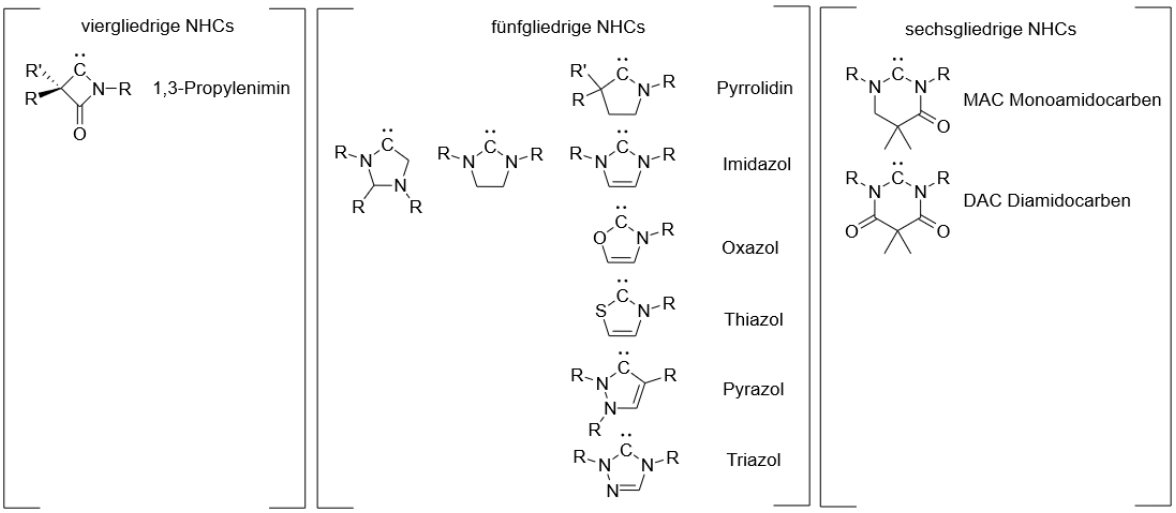

Abbildung 15: Übersicht über die verschiedenen NHCs

ben) ab. Im Gegensatz zu einigen Besispielen mit einem fünfgliedrigen Ring sind die sechsgliedrigen NHCs meist nicht aromatisch. In der Literatur sind deutlich mehr unterschiedliche Grundgerüste für fünfgliedrige NHCs als für sechsgliedrige NHCs beschrieben. Die gezeigten sechsgliedrigen Carbene werden aufgrund ihrer guten Akzeptoreigenschaften gerne in lumineszenten Komplexen verwendet.

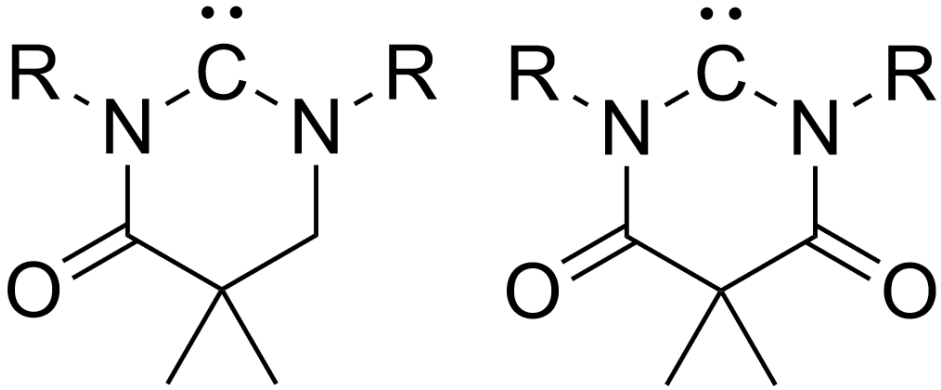

Abbildung 16: In der Literatur bekannte sechsgliedrige NHCs

In Abbildung 17 sind die Grundstrukturen vieler bekannter fünfgliedriger NHCs dargestellt. Hier enthalten die NHCs neben Stickstoff auch Schwefel, bei den Thiazol-Derivaten, und Sauerstoff, bei den Oxazol-Derivaten, innerhalb des Rings. Bei den Imidazol-Derivaten ist auffällig, dass das Carbenkohlenstoffatom nicht immer, wie bei allen anderen Carbenen mit mindestens zwei Heteroatomen, von diesen direkt benachbart ist sondern auch von nur einem benachbart vorliegen kann. Einige der fünfgliedrigen Carbene sind aromatisch. Die Gruppe der fünfgliedrigen NHCs ist die in der Literatur am häufigsten beschriebene.

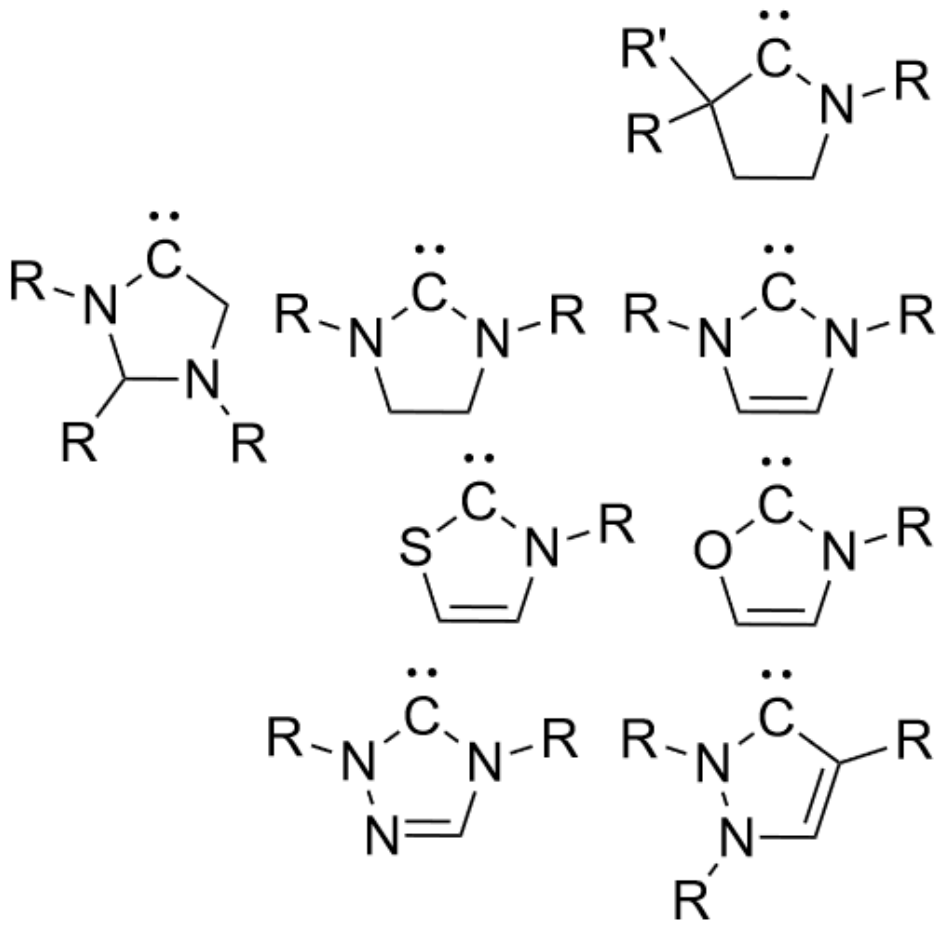

Abbildung 17: In der Literatur bekannte fünfgliedrige NHCs

In Abbildung 18 ist das Grundgerüst der in dieser Arbeit verwendeten Carbene dargestellt. Viergliedrige NHCs wurden in der Literatur kaum beschrieben und bilden somit eine neue und interessante Stoffunterklasse.

Die in dieser Arbeit verwendeten Komplexe und damit indirekt auch das verwendete viergliedrige NHC aus Abbildung 2 wurden primär mit Hinblick auf seine lumineszenten Eigenschaften untersucht.

2.8 Komplexe

Komplexe bestehen aus einem oder mehreren Zentralatomen (oftmals Metallatome), die von einem oder mehreren Liganden komplexiert werden. Die Bindung zwischen Zentralatom ist meist eine koordinative Bindung, d.h. der Ligand stellt beide für die Bindung nötigen Elektronen bereit. Dafür ist meist ein freies Elektronenpaar nötig, weswegen Carbene, da sie (im Fall von Singulett-Carbenen) eben dieses, im Gegensatz zu Kohlenstoff in den meisten anderen Verbindungen, besitzen, gut geeignet sind. Oftmals stammt das freie Elektronenpaar des Ligandens von einem Heteroatom (meist Stickstoff) oder einer Doppelbindung. Bei organischen Liganden und einem Metall als Zentralatom handelt es sich um einen metallorganischen Komplex. Hier stellt sich die

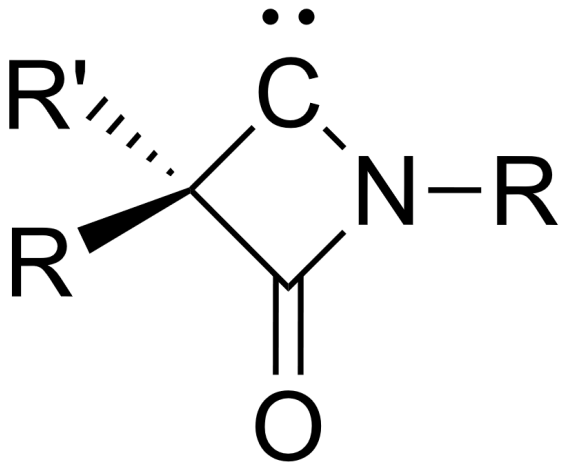

Abbildung 18: viergliedrige NHCs, wie das in dieser Arbeit verwendete

Bindungssituation etwas anders dar als in den in den klassischen, von Elektrostatik dominierten Fällen. So ist die 18 VE-Regel häufig gültig und es sind neben der Hinbindung auch die Rückbindung, sowie weitere Orbitaleffekte zu beachten. Ein Ligand kann dabei mehrere Zentralatome oder dasselbe Zentralatom mehrfach binden (mehrzahnige Liganden, z.B. EDTA)

Über Komplexe lassen sich nicht nur das Zentralatom maskieren sondern auch die Ligande stabilisieren. Komplexe besitzen ein breites Anwendungsgebiet. Dazu zählen unter anderem Anwendungen als Emitter oder in der Medizin.

Bei Akzeptor-Donor-Komplexen kann Elektronendichte im angeregten Zustand von einem Liganden (Donor) auf den anderen Liganden (Akzeptor) verschoben werden. Für Donor und Akzeptor stehen unterschiedlichste Moleküle zur Verfügung (u.a. NHCs), die wiederum durch die Wahl ihrer Reste modifiziert werden können. Dadurch können die elektronischen Eigenschaften und die lumineszenten Eigenschaften verändert und im Idealfall (bei Kenntnis der dabei ablaufenden Prozesse) designt werden (siehe Abschnitt 2.1.1).

2.8.1 lineare Metall-Komplexe

Lineare Komplexe haben zwei Liganden die im Idealfall zusammen mit dem Zentralatom einen 180° Winkel beschreiben. Sie eignen sich besonders für Donor-Akzeptor-Komplexe und weisen keinen Jahn-Teller-Effekt (bzw. Jahn-Teller-Verzerrung) auf, da beide Liganden auf der selben räumlichen Achse liegen. Die in dieser Arbeit berechneten Komplexe zählen zu den linearen Komplexen.

3 Methoden

3.1 Verwendete Programme

Die Moleküle wurden mit dem ChemCraft-Programm [12] konstruiert. Für alle Rechnungen wurde eine Lösungsmittelumgebung (Dichlormethan; DCM) mittels PCM mit einer SES (solvent excluded surface) Kavität simuliert. Die Geometrien wurden mittels Gaussian [13] mit der Methode DFT Abschnitt 2.2 sowohl im elektronischem Grundzustand als auch in angeregten Zuständen unter Verwendung des PBE0-Dichtefunktionals Abschnitt 3.3.2 optimiert.
Dabei wurde eine def2-SV(P)-Basis für die Liganden und das effektive Rumpfpotential(ECP) defpp-ecp mit cc-pVDZ-PP als Basissatz und TZVP als Hilfsbasis für das Kupferatom verwendet. Die angeregten Singulett-Zuständsgeometrien wurden mit TDDFT Abschnitt 2.2.1 berechnet, während für die Triplett-Zustandsgeometrien zusätzlich TDA-TDDFT Abschnitt 2.2.2 verwendet wurde. Auch die Schwingungsfrequenzen wurden mittels Gaussian bestimmt. Die Orbitale wurden mit dem Programm rimp2prep [14], welches zum Turbomole-Paket gehört, eingefroren. Die angeregten Singlett- und Triplettzustände wurden mit dem DFT/MRCI Abschnitt 2.3 Programm berechnet. Dabei wurde das BH-LYP-Dichtefunktional Abschnitt 3.3.1 benutzt.
Die Orbitale, Differenzdichten und Molekülabbildungen wurden mit dem Programm Jmol [15] erzeugt. Zusätzlich wurden die Raten von strahlenden (Abschnitt 2.5.2) und nicht-strahlenden Übergängen (ISC und rISC; Abschnitt 2.5.1) mithilfe von VIBES Abschnitt 3.5 und mit Matrixelementen aus dem SPOCK-Programm Abschnitt 3.4 berechnet. Um die Art des elektronischen Übergangs Abschnitt 2.1.1 besser bestimmen zu können wurden Theodore-Rechnungen durchgeführt.

3.2 Basissätze

Für alle Atome außer Kupfer wurde der def2-SV(P) [16] Basissatz verwendet. Der def2-SV(P) Basisatz gehört zu den Karlsruher Basissätzen und besitzt eine Split-Valence (SV) Basis, d.h. für die Atomorbitale der inneren Schalen wird eine Funktion und für die Valenzorbitale je zwei Funktionen verwendet. Bei def2-SV(P) sind diese Funktionen kontrahierte Gaußfunktionen. Zusätzlich besitzt der Basissatz auch Polarisationsfunktionen. Im Gegensatz zu def2-SVP sind die Polarisationsfunktionen bei def2-SV(P) nicht für Wasserstoff vorhanden.

Für Kupfer wurde der cc-pVDZ-PP [17] Basissatz benutzt. Der cc-pVDZ-PP Basissatz gehört zu den Dunning Basissätzen. Dieser Basissatz besitzt Polarisationsfunktionen für höhere Schalen (bei Kupfer gibt es Funktionen für alle Schalen bis hin zur F-Schale, welche nicht mehr zu den Valenzschalen gehört), weswegen sie Korrelations-

konsistent polarisiert (correlation-consistent polarized; cc-p) ist. Für die Valenzelektronen besitz cc-pVDZ-PP eine Double-zeta (DZ) Basis. Bei der verwendeten Variante handelt es sich um eine für die Verwendung von ECPs (bzw. Pseudopotentiale; PP) angepasste Version.

Das für Kupfer verwendete effektive Rumpfpotential (effective-core-potential; ECP) ist defpp-ecp [18].

Da bei schwereren Elementen viele nicht-Valenzelektronen berechnet werden müssen, werden die Wechselwirkungen der inneren Elektronen durch ein effektives Potential (Gleichung 45) angenähert, welches auf die Valenzelektronen wirkt. Dieses effektive Potential wird auch Pseudopotential genannt.

$$H = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i + \sum_i V(r_i) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \tag{45}$$

Bei Rechnungen an Übergangsmetallverbindungen stellen Pseudopotentiale eine einfache und effiziente Methode dar, sowohl den Rechenaufwand zu senken, als auch relativistische Effekte zu berücksichtigen.

Das defpp-ECP ist ein semilokales nichtrelativistisches Pseudopotential $V^{nr}(r_i)$ (sieheGleichung 46).

$$V^{nr}(r_i) = -\frac{Q}{r} + \sum_l \sum_j V_{lj}(r_i) * P_{lj} \tag{46}$$

$$V_{lj}(r_i) = \sum_k B_{lj} \exp^{-\beta_{lj,k} r_i^2} \tag{47}$$

Q ist hier die effektive Kernladung und V_{lj} ist ein kurzreichweitiges radiales Potential (Gleichung 47). B_{lj} und β_{lj} sind Parameter, die gefittet wurden.

Für die erste Reihe der Übergangsmetalle werden die innersten 10 (Neon-Konfiguration), für die zweite Reihe 28 und für die dritte Reihe 60 Elektronen durch das Pseudopotential ersetzt. Ab der zweiten Reihe werden noch zusätzlich relativistische Effekte berücksichtigt.

Als Hilfsbasis für die RI-Näherung in Turbomol wurde für Kupfer eine TZVP [19] Basis verwendet. Diese enthält eine Triple-zeta (TZ) Basis für die Valenzelektronen.

3.3 Funktionale

Bei der Geometrieoptimierung wurde das PBE0-Dichtefunktional und für DFT/MRCI das BH-LYP-Dichtefunktional benutzt. Mit den Dichtefunktionalen lässt sich in der Dichtefunktionaltheorie aus der Dichte die Austauschwechselwirkung und die Korrelationsenergie errechnen. Mit dem exakten Dichtefunktional liefert die Dichtefunktionaltheorie exakte Ergebnisse. Da das exakte Dichtefunktional nicht bekannt ist, werden

Näherungen benutzt. Häufig bestehen die Funktionale aus einem Term für Austauschwechselwirkung und einem für Korrelationsenergie (Gleichung 48).

$$E_{XC}[\rho(r)] = E_X[\rho(r)] + E_C[\rho(r)] \tag{48}$$

Hybridfunktionale sind Funktionale, welche einen Teil der Austauschwechselwirkung aus der Hartree-Fock Theorie (HF) und den Rest aus anderen Quellen, wie z.B. LDA, LSDA, GGA und empirisch gefittete wie in B88 (Becke 1988), beziehen. LDA steht für local density approximation und ist eine Näherung, bei der die Austausch-Korrelationsenergie nur von der Dichte am Punkt r abhängig ist. LSDA (local spin density approximation) berücksichtigt zusätzlich noch den Spin. Bei der GGA (generalized gradient approximation) wird der Gradient der Dichte (Gleichung 49) mit einbezogen.

$$\frac{\partial \rho(r)}{\partial r} \tag{49}$$

3.3.1 BH-LYP

BH-LYP ist ein Hybridfunktional aus Becke H&H für Austauschwechselwirkung und LYP für Korrelation. Becke H&H ist aus der Überlegung entstanden, die Austauschwechselwirkung exakt, über die Austauschenergie der Kohn-Sham Orbitale E_X, zu behandeln und die Korrelationsenergie über LSDA (E_C^{LSDA}) zu errechnen (Gleichung 50) [20].

$$E_{XC} = E_X^{HF} + E_C^{LSDA} \tag{50}$$

Zusammen mit dem LYP-Funktional ergibt sich für BH-LYP Gleichung 51 [5] [20].

$$E_{XC}^{BHLYP} = 0,5E_X^{HF} + 0,5E_X^{LDA/88} + E_C^{LYP} \tag{51}$$

Axel D. Becke. J. Chem. Phys. 98, 1372, 1993.

3.3.2 PBE0

PBE0 ist ein Hybridfunktional, welches auf dem PBE-Funktional [21] aufbaut. Die Austauschkorrelationsenergie von PBE0 (E_{XC}^{PBE0}) (Gleichung 52) ergibt sich als Summe der Austauschkorrelationsenergie von PBE (E_{XC}^{GGA}) und einem Viertel der Differenz des Hartree-Fock-Austauschs (E_X^{HF}) mit dem Austausch aus PBE (E_X^{GGA}) [21].

$$E_{XC}^{PBE0} = E_{XC}^{GGA} + \frac{1}{4}(E_X^{HF} - E_X^{GGA}) \tag{52}$$

Das PBE-Funktional beruht auf GGA und zeichnet sich dadurch aus, dass alle Parameter fundamentale Naturkonstanten sind [22].

Carlo Adamo and Vincenzo Barone. J. Chem. Phys. 110, 6158, 1999. M. Biner, H.-B. Buergi, A. Ludi, and C. Röhr. J. Am. Chem. Soc. 114, 5197-5203, 1992.

3.4 SPOCK

SPOCK ist ein Programm mit dem sich schnell und effizient Spin-Orbit-Coupling (SOC) und Spin-Spin-Coupling (SSC) (siehe Abschnitt 2.6) ausgehend von einer spin-freien DFT/MRCI-Rechnung (siehe Abschnitt 2.3) berechnen lassen [23]. Für SOC wird ein genäherter Spin-Orbit Hamiltonian $\hat{H}_{SO}^{eff}$ verwendet.

$$\hat{H}_{SO}^{eff}(1) = \hat{H}_{SO}(1) + \hat{H}_{SO}^{mf}(1) \tag{53}$$

Bei der Berechnung der Integrale wird eine Einzentren-Molekularfeldnäherung (one-center mean-field approximation) verwendet. Bei der Molekularfeldnäherung werden die einzelnen Elektronen im gemitteltem Feld (mean field) aller anderen berechnet, wodurch nur Einelektronenterme zu beachten sind [23]. Für SSC wird das Wigner-Eckart Theorem (siehe Gleichung 54) und die 3j-Symbole genutzt um aus einem Matrixelement, dass explizit berechnet wurde, und Symmetrieüberlegungen die anderen Matrixelemente aus diesem zu berechnen ohne die anderen Matrixelemente explizit berechnen zu müssen.

$$< a'j'm'''|\hat{T}_{q'}^{k}|ajm'' >= (-1)^{m'''-m'} * \frac{3j_1}{3j_2} * < a'j'm'|\hat{T}_{q}^{k}|ajm > \tag{54}$$

$$3j_1 = \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m''' & q' & m'' \end{pmatrix} \tag{55}$$

$$3j_2 = \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \tag{56}$$

3.5 Vibes

Mit dem Vibes-Programm lassen sich Ratenkonstanten für ISC/rISC (siehe Abschnitt 2.5.1) und Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen berechnen. Dafür wird ein statischer Ansatz (static approach) verwendet. Hier wird eine harmonische Näherung (harmonic oscillator model) für die Schwingungsmoden am Anfangs- und Endzustand verwendet. Die dabei verwendeten Frequenzen werden einer zuvor durchgeführten Frequenzrechnung entnommen. Bei diesem Ansatz können die massengewichteten Normalkoordinaten Q_T des Endzustands mit den Normalkoordinaten des Anfangszustands Q_S über eine Duchinsky Transformation verknüpft werden [24]. Dies ist in Gleichung 57 zu sehen.

$$Q_T = JQ_S + D \tag{57}$$

J ist hier die Duchinsky-Matrix und der Verschiebungsvektor (displacement vector) D beschreibt die geometrische Änderung zwischen diesen beiden Potentialen. Dabei beschreibt die Determinante der Duchinsky-Matrix, wie gut die Normalkoordinaten ineinander zu überführen sind. Im Idealfall gleicher Koordinaten gibt es keine Verschiebung, d.h. D enthält nur Nullen und die Duchinsky-Matrix wird zur Einheitsmatrix, wodurch die Determinante 1 wird. Damit ist diese Determinante ein gutes Maß für die Qualität einer Rechnung.

4 Auswertung und Diskussion

4.1 Diederwinkel

Während die zuerst optimierten Grundzustände immer co-planar (bezüglich der Stellung des Akzeptors zum Donors) sind, wurden für die angeregten Zustände verschiedene Ausrichtungen gefunden. Um diese besser voneinander unterscheiden zu können wurden Winkelbereiche in Tabelle 2 definiert.

Tabelle 2: Definition der Winkelbereiche

Benennung	Winkelbereich 1 (330°- 150°)	Winkelbereich 2 (150°- 330°)
Co-Planar (C)	330°- 30°	150°- 210°
Diagonal (D)	30°- 60°, 120°- 150°	210°- 240°, 300°- 330°
Orthogonal (O)	60°- 120°	240°- 300°

Im weiterem Verlauf werden auch negative Winkel angegeben. Diese lassen sich über Gleichung 58 in positive umrechnen.

$$positiver\ Winkel = 360° + negativer\ Winkel \tag{58}$$

Der Diederwinkel wurden immer, wie in Abbildung 19 bespielhaft zu sehen ist, an den gleichen Atomen gemessen. Dabei wurden immer vom Stickstoff des Vierrings über das Carbenkohlenstoffatom und den Stickstoff des Donors hin zum ersten Kohlenstoff des Donors, welches in jedem Donor die Atomnummer 61 trägt, gemessen.

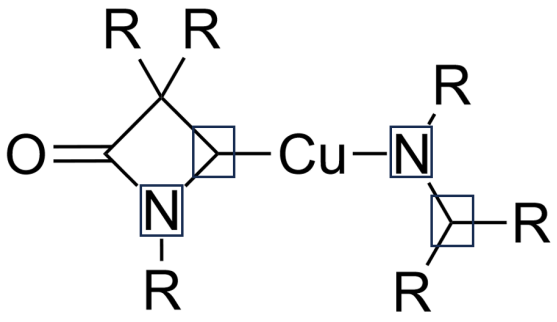

Abbildung 19: An der Messung des Diederwinkels beteiligte Atome

4.2 Vergleich mit Literatur

Um die behandelten Komplexe und insbesondere das viergliedrige Carben besser einordnen zu können wurden sie mit anderen Komplexen mit einem fünf- [25] bzw. sechs-

gliedrigen Carben [26] verglichen.

Da beim füngliedrigen Carben zweizahnige, d.h. hier geht Kupfer je eine Bindung zu den zwei Stickstoffatomen in den Liganden ein, Liganden als Donorligand verwendet wurden, müssen die Geometrieparameter für den Abstand gemittelt und der Winkel zwischen den Liganden (im weiteren Verlauf auch Winkel zu Donor genannt) umgerechnet werden.

Unter der Annahme, dass der Schwerpunkt der Donorliganden aufgrund ihrer ihnen eigenen Symmetrie, sowohl im viergliedrigen als auch im fünfgliedrigen Carben, unterhalb des Stickstoffatoms im viergliedrigen Carben bzw. unterhalb der Mitte zwischen den beiden Stickstoffatomen für das fünfgliedrige Carben liegt kann der Winkel der mit Gleichung 59 berechnet wird mit den für die in dieser Arbeit berechneten Komplexe gemessenen Winkel verglichen werden. Dabei stellt eine Abweichung von 180° eine Verkippung der Liganden zueinander dar, d.h. auf einer Seite kommen sich die Liganden näher, während sie sich auf der anderen Seite voneinander entfernen.

$$Winkel\ zu\ Donorligand = 180° - (Winkel\ 1 - Winkel\ 2) \tag{59}$$

Der Abstand zwischen dem Kupferatom und den Stickstoffatomen wurde für zweizahnige Liganden mit Gleichung 60 gemittelt.

$$Mittelwert = \frac{Abstand\ 1 + Abstand\ 2}{2} \tag{60}$$

In Tabelle 3 sind die aus [25] ermittelten Werte und die daraus berechneten Werte aufgelistet. Die Zuordnung der Komplexnamen zu Strukturen ist über Abbildung 20 gegeben. Die Abstände zwischen Kupfer und einem der beiden Stickstoffe des Donorliganden reichen von ca. 2,019 Å bis ca. 2,065 Å, was einer Spannweite von ca. 0,046 Åentspricht. Dabei ist die höchste Differenz der beiden Abstände im selben Molekül bei $[Cu(IPr)(L4)][PF6]$ mit ca. 0,043 Å gegeben. Der Mittelwert der Abstände innerhalb eines Moleküls reicht von ca. 2,039 Å bis 2,058 Å, was einer Spannweite von ca. 0,019 Å entspricht. Die Winkel zwischen dem Carbenkohlenstoff des Carbenligandens und einem der Stickstoffatome des zweizahnigen Liganden, gemessen über das Kupferatom, reicht von ca. $131,8°$ bis ca. $141,8°$, was einer Spannweite von ca. $10,0°$ entspricht. Die Spannweite des Winkels innerhalb eines Moleküls ist bei $[Cu(SIPr)(L5)][PF6]$ mit ca. $5,0°$ am größten. Der mit Gleichung 59 berechnete Winkel zwischen den Liganden reicht von ca. $175,2°$ bis ca. $185,0°$, was einer Spannweite von ca. $9,8°$ entspricht. Da hier sowohl der Carbenligand als auch der zweizahnige Ligand, isoliert betrachtet, bezüglich einer Rotation um 180° entlang der Achse durch den Schwerpunkt der Liganden

und das Kupferatom, bei der Annahme eines 180° Winkels entlang dieser Achse, symmetrisch ist, sollte eine negative Abweichung von 180°, z.B. $175,7°$, mit einer positiven Abweichung von 180°, z.B. $181,8°$, identisch sein, so lange ihr Betrag identisch ist. Dementsprechend reicht die Abweichung von 180° von ca. $0,0°$ bis ca. $5,0°$, was einer Spannweite von ca. $5,0°$ entspricht. Ein Zusammenhang zwischen der Differenz der Abstände und der Distanz der Winkel innerhalb eines Moleküls lässt sich in Tabelle 3 nicht beobachten.

Tabelle 3: Werte aus [25]

Komplex	Abstand[Å] (Cu-N)	Mittelwert Abstand [Å] (Cu-N)	Winkel [°] (C-Cu-N)	Winkel [°] zu Donor
$[Cu(IPr)(L1)][BF4]$	2,040	2,051	141,5	175,7
	2,061		137,1	
$[Cu(IPr)(L3)][BF4]$	2,044	2,050	139,8	180,4
	2,056		140,2	
$[Cu(IPr)(L4)][PF6]$	2,019	2,040	141,8	175,2
	2,062		137,0	
$[Cu(IPr)(L5)][PF6]$	2,040	2,053	134,0	181,8
	2,065		135,8	
$[Cu(IPr)(L6)][PF6]$	2,058	2,058	135,9	178,5
	2,059		134,4	
$[Cu(IPr)(L8)][PF6]$	2,037	2,039	136,1	175,8
	2,040		131,8	
$[Cu(SIPr)(L3)][PF6]$	2,047	2,047	140,2	180,0
$[Cu(SIPr)(L5)][PF6]$	2,044	2,044	132,8	185,0
			137,8	

In Abbildung 20 ist eine aus [25] entnommene Abbildung der in Tabelle 3 aufgelisteten Moleküle zu sehen. Dabei besteht der Carbenligand (in den Abbildungen der obere Ligand) bei den mit IPr benannten Liganden aus einem fünfgliedrigem Ring in dem das Carbenatom an zwei Stickstoffatome bindet. Diese zwei Stickstoffatome binden je zu einem Kohlenstoffatom innerhalb des fünfgliedrigen Rings und an je ein DIPP (2,6-Diisopropylphenyl; die Bindung zum Stickstoff des fünfgliedrigen Rings ist an der 1-Position). Die zwei nicht benachbarten Kohlenstoffatome des fünfgliedrigen Rings (nicht das Carben) besitzen eine Doppelbindung zueinander und je eine zu je einem Wasserstoffatom. Bei den mit SIPr bennanten Liganden findet sich der gleiche Aufbau, wie bei den mit IPr benannten; im fünfgliedrigen Ring besitzen die beiden benachbarten Kohlenstoffatome jedoch nur eine Einfachbindung und dafür je zwei Bindungen zu je zwei Wasserstoffatomen. Beide binden zum Kupfer über das Carben. Die zweizahnigen Liganden (in den Abbildungen der untere Ligand) besitzen eine 2,2'-Bipyridin oder eine 2,2'-Bipyridilamin Grundstruktur. Alle Liganden binden mit beiden Stickstoffatome innerhalb der sechsgliedrigen Ringe (je ein Stickstoff pro Ring) zum Kupfer. Im

Fall von L1 sind die beiden sechsgliedrigen Ringe des 2,2'-Bipyridins über einen dritten Ring miteinander verbunden, während L4 (2,2'-Bipyridin als Grundstruktur), L6 (2,2'-Bipyridilamin als Grundstruktur)und L8 (2,2'-Bipyridilamin als Grundstruktur) symmetrisch um je zwei Methylgruppen erweitert wurden. L3 ist 2,2'-Bipyridin und L5 ist 2,2'-Bipyridilamin.

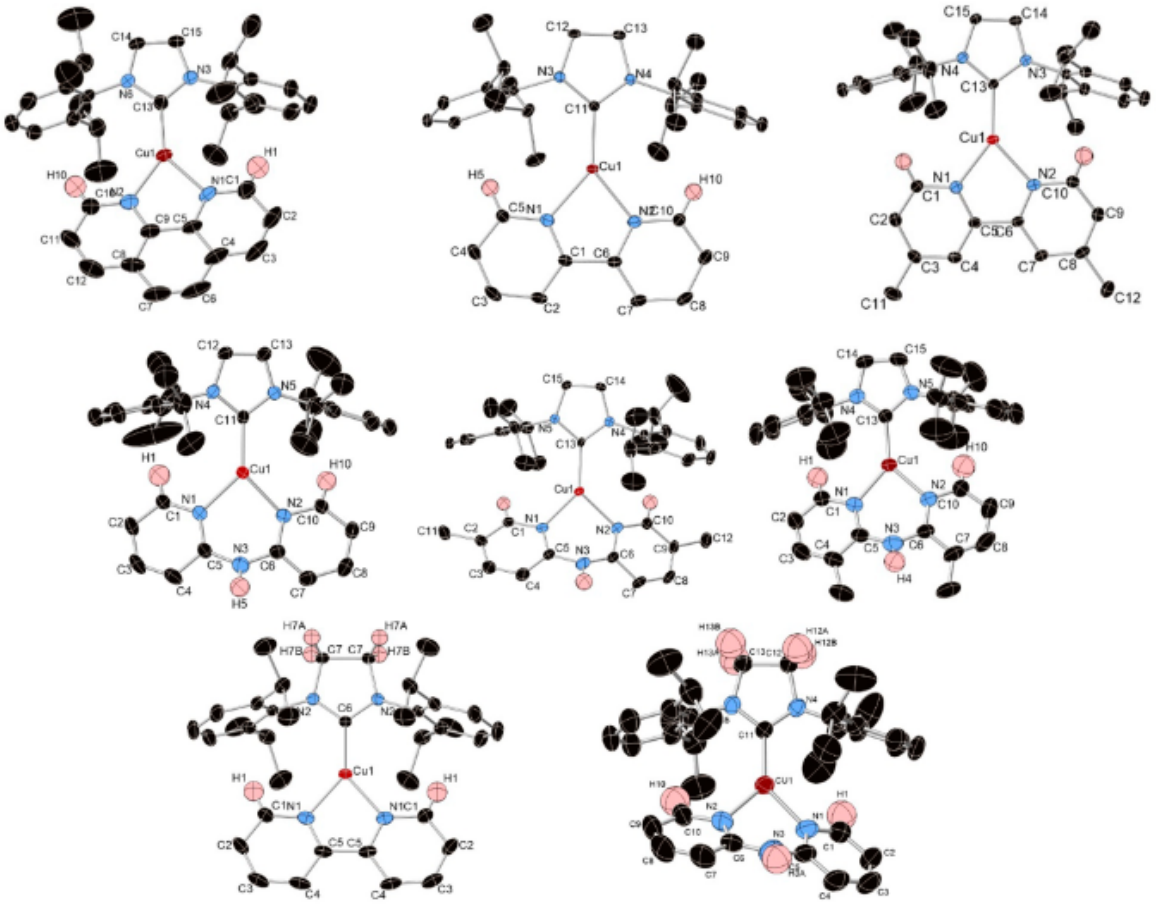

Figure 3. Thermal ellipsoid representations (50% probability) of [Cu(IPr)(**L1**)][BF_4] (**19**), [Cu(IPr)(**L3**)][BF_4] (**20**), [Cu(IPr)(**L4**)][PF_6] (**4**), [Cu(IPr)(**L5**)][PF_6] (**5**), [Cu(IPr)(**L6**)][PF_6] (**6**), [Cu(IPr)(**L8**)][PF_6] (**8**), [Cu(SIPr)(**L3**)][PF_6] (**10**), and [Cu(SIPr)(**L5**)][PF_6] (**11**) complexes. Some hydrogen atoms and counteranion were omitted for clarity.

Abbildung 20: Moleküle aus [25]

In Abbildung 21 ist eine aus [26] entnommene Abbildung der in Tabelle 4 in der mittleren Sektion aufgelisteten Moleküle zu sehen. Die Carbenliganden (in den Abbildungen der obere Ligand) besitzen DAC (N,N'-Diamidocarben) als Grundgerüst, d.h. das Carben befindet sich in einem sechsgliedrigen Ring und bindet an zwei Stickstoffatome. Diese Stickstoffatome innerhalb des Rings binden zu je einem Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol) an der 6-Position (6-Mes) des Mesitylens. Innerhalb des Rings binden die Stickstoffatome noch zu je einem Kohlenstoffatom. In der in Abbildung 21 als 1 bezeichneten Struktur binden diese mit einer Doppelbindung an je ein Sauerstoff, während in der als 2 bezeichneten Struktur an je zwei Wasserstoffatome gebunden wird. Innerhalb des Rings binden beide Kohlenstoffatome zu einem weiterem Kohlen-

stoffatom. In der in Abbildung 21 als 1 bezeichneten Struktur bindet dieses an zwei Methylgruppen, während in der als 2 bezeichneten Struktur an zwei Wasserstoffatome gebunden wird. Die Bindung zum Kupfer geschieht über das Carben. Der Nicht-Carben-Ligand (in den Abbildungen der untere Ligand) ist ein tert-Butanol Derivat bei dem der Sauerstoff der Alkoholgruppe anstelle einer Bindung zu Wasserstoff eine Bindung zum Kupferatom besitzt.

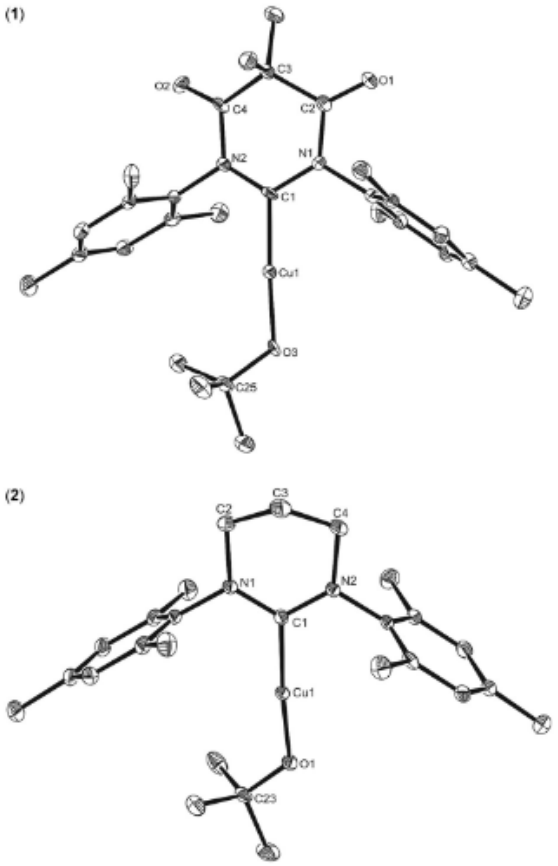

Figure 1. Molecular structures of [(6-MesDAC)CuOtBu] (**1**) and [(6-Mes)CuOtBu] (**2**). Ellipsoids are shown at the 30% level. Solvent and hydrogen atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for **1**: Cu(1)–C(1) 1.852(3), Cu(1)–O(3) 1.793(2), O(3)–C(25) 1.415(4), C(1)–Cu(1)-O(3) 176.09(12), Cu(1)–O(3)-C(25) 124.6(2). Selected bond lengths [Å] and angles [°] for **2**: Cu(1)–C(1) 1.874(2), Cu(1)–O(1) 1.8016(15), O(1)–C(23) 1.407(3), C(1)–Cu(1)-O(1) 175.31(8), Cu(1)-O(1)-C(23) 124.75(13).

Abbildung 21: Moleküle aus Quelle2

In Tabelle 4 sind sowohl gemessenene, als auch aus diesen berechnete (siehe Tabelle 3) Werte für die in Abbildung 20 (obere Sektion) und Abbildung 21 (mittlere Sektion) abgebildeten Komplexe, sowie für die in dieser Arbeit berechneten Komplexe (untere Sektion), aufgelistet. Bei den in dieser Arbeit berechneten Komplexen ist neben dem Namen auch der Diederwinkel (siehe Abschnitt 4.1) angegeben. Für diesen Vergleich wurden nur Moleküle im Grundzustand und in Grundzustandsgeometrie verwendet.

Tabelle 4: Vergleich der Geometrie mit Literatur [25] [26]

Komplex	Abstand [Å] (Cu-C)	Abstand [Å] (Cu-Donor)	Winkel [°] (C-Cu-Donor)
$[Cu(IPr)(L1)][BF4]$	1,893	2,051	175,7
$[Cu(IPr)(L3)][BF4]$	1,892	2,050	180,4
$[Cu(IPr)(L4)][PF6]$	1,883	2,040	175,2
$[Cu(IPr)(L5)][PF6]$	1,918	2,053	181,8
$[Cu(IPr)(L6)][PF6]$	1,921	2,058	178,5
$[Cu(IPr)(L8)][PF6]$	1,902	2,039	175,8
$[Cu(SIPr)(L3)][PF6]$	1,891	2,047	180,0
$[Cu(SIPr)(L5)][PF6]$	1,907	2,044	185,0
$[(6-MesDAC)CuOtBu]$	1,852	1,793	176,1
$[(6-Mes)CuOtBu]$	1,874	1,802	175,3
Acridon-Komplex (-8°)	1,849	1,885	176,5
DMAC-Komplex (-12°)	1,839	1,866	176,2
DMAC-Komplex (-178°)	1,834	1,854	176,4
DMAC-Komplex (-1,5°)	1,835	1,856	174,5
Cz-Komplex (1°)	1,839	1,851	177,9
CzF4-Komplex (6°)	1,842	1,863	176,2
CzF4-Komplex (140,1°)	1,841	1,864	178,8

Die Werte für die obere Sektion in Tabelle 4 ist auch in Tabelle 3 vorhanden und wurde an dieser Stelle diskutiert. Die mittlere Sektion wird nicht alleinstehend diskutiert, da sie nur zwei Komplexe enthält.

Die untere Sektion (in der Arbeit berechnete Komplexe) hat einen größten Abstand zwischen dem Carbenatom und Kupfer von ca. 1,849 Å beim Acridon-Komplex (-8°) und einen kleinsten Abstand von ca. 1,834 Å beim DMAC-Komplex (-178°). Die Spannweite beträgt ca. 0,015 Å. Der größte Abstand (Cu-Donor) in der unteren Sektion liegt bei ca. 1,885 Å für den Acridon-Komplex (-8°), während der kleinste Abstand mit ca. 1,851 Å für den Cz-Komplex (1°) zu finden ist. Daraus ergibt sich eine Spannweite von ca. 0,034 Å. Allgemein sind in der unteren Sektion alle Abstände (Cu-C) kleiner als die Abstände (Cu-Donor). Der Unterschied zwischen den Abständen für das selbe Molekül (d.h. innerhalb einer Zeile der Tabelle) variiert zwischen ca. 0,012 Å und ca. 0,036 Å; er befindet sich jedoch meist bei ca. 0,02 Å. Es lässt sich für die berechneten Komplexe ein Zusammenhang zwischen den Abständen erkennen: so ist der Abstand (Cu-C) je größer desto größer der Abstand (Cu-Donor) ist. Die Winkel (C-Cu-Donor) liegen in der unteren Sektion zwischen ca. $174,5°$ und ca. $178,8°$, was einer Spannweite von ca. $4,3°$ entspricht. Ein Zusammenhang zwischen dem Winkel und den Abständen lässt sich auch für die untere Sektion nicht beobachten. Auch ein Zusammenhang zwischen dem Donor und den Abständen und dem Winkel lässt sich nicht feststellen (außer dass beide Abstände für den Acridon-Komplex am größten sind).

Im Vergleich aller Komplexe miteinander fällt auf, dass alle Winkel (C-Cu-Donor) kaum von 180° abweichen (maximale Abweichung von ca. 5°) und es sich somit um lineare Komplexe bzw. eine lineare Anordnung der Komplexbestandteile zueinander handelt. Es ist kein systematischer Unterschied zwischen den verschiedenen Ringgrößen des Carbenrings (viergliedrig in der unteren Sektion, fünfgliedrig in der oberen Sektion und sechsgliedrig in der mittleren Sektion) und dem Winkel (C-Cu-Donor festzustellen). Bei dem Abstand (Cu-Donor) sind die Werte für die Komplexe mit fünfgliedrigen Carbenring am höchsten, gefolgt von den Komplexen mit viergliedrigen Carbenring. Die Werte für die Komplexe mit sechsgliedrigen Carbenring sind am niedrigsten. Diese Werte sind aber vorraussichtlich auf die unterschiedliche Wahl des Nicht-Carben-Ligandens zurückzuführen. Bei dem Abstand (Cu-C) sind die Werte für die Komplexe mit fünfgliedrigen Carbenring am höchsten, gefolgt von den Komplexen mit sechsgliedrigen Carbenring. Die Werte für die Komplexe mit viergliedrigen Carbenring sind am niedrigsten. Auch hier ist ein Trend mit der Ringgröße des Carbenrings nicht festzustellen. Insgesamt ähneln die in dieser Arbeit berechneten Komplexe den bereits in der Literatur beschriebenen Komplexe in ihrer Geometrie.

4.3 Vergleich der Liganden

In Tabelle 5 sind Werte die Aussagen über die Geometrie der Liganden geben aufgelistet, da die Abstände von zum Carbenatom und zum Stickstoffatoms des Donors, sowie der Winkel zwischen diesen beiden (gemessen über Kupfer) bereits in Tabelle 4 aufgelistet sind und an dieser Stelle diskutiert wurden.

In Tabelle 5 beschreibt Winkel (Carben) den Winkel innerhalb des viergliedrigen Rings des Carbenligandens zwischen dem Stickstoffatom, dem Carbenatom und dem Kohlenstoffatom des Camphers, während Winkel (Donor) den Winkel innerhalb des zentralen Rings des Donorliganden, zwischen dem Stickstoffatom und seinen zwei direkt benachbarten Kohlenstoffatomen, beschreibt. Unter Annahme eines gleichwinkligen Vielecks sollten diese Winkel 90° (Viereck), 108° (Fünfeck) und 120° (Sechseck) betragen. Mit Diederwinkel ist hier nicht der in Abschnitt 4.1 beschriebene Diederwinkel gemeint, sondern der Diederwinkel zwischen den drei Atomen, die auch den Winkel (Donor) definieren und einem benachbartem Kohlenstoffatoms außerhalb des zentralen Rings. Mit rechts und links ist die Lage dieses Kohlenstoffatoms zu den drei anderen Atomen des Diederwinkels bezüglich der in Abbildung 19 dargestellten Ausrichtung gemeint. D.h. links geht in die gleiche Richtung (gesehen von Kupfer) wie die Atome innerhalb der Definition des Diederwinkels in Abschnitt 4.1, während rechts in die entgegengesetzte Richtung geht. Der in **??** verwendete Diederwinkel ermöglicht Aussagen über die Planarität des Donorliganden zu treffen. So ist ein Ligand je planarer, desto

näher dieser Winkel bei 180° liegt. Der Abstand (C-O) bezieht sich auf den Abstand zwischen dem Sauerstoff am viergliedrigen Ring des Carbenligandens zum benachbartem Kohlenstoff innerhalb des Rings. Verglichen werden hier nur Grundzustandsgeometrien. Zusätzlich sind auch die Diederwinkel, nach der Definition in Abschnitt 4.1, beim Namen des Komplexes angegeben.

Tabelle 5: Vergleich der Grundzustandsgeometrien aller berechneten Komplexe miteinander

Donor-Ligand	Winkel [°] (Carben)	Winkel [°] (Donor)	Diederwinkel [°] (links)	Diederwinkel [°] (rechts)	Abstand [Å] (C-O)
Acridon (-8°)	92,9	118,5	179,3	-179,2	1,186
DMAC (-12°)	92,4	118,6	176,7	-176,1	1,189
DMAC (-178°)	92,4	117,1	-156,7	157,2	1,189
DMAC (-1,5°)	92,4	117,1	-157,3	156,9	1,189
Cz (1°)	92,7	106,3	179,8	-179,9	1,188
CzF4 (6°)	92,6	104,8	179,4	-179,7	1,188
CzF4 (140,1°)	92,9	105,0	-179,2	-179,6	1,187

Die Winkel (Carben) weichen leicht von 90° ab. Dabei ist der höchste Wert mit ca. $92,9°$ beim coplanarem Acridon-Komplex ($-8°$) und beim diagonalem CzF4-Komplex ($140,1°$) zu finden. Der niedrigste Wer ist bei allen DMAC Komplexen mit ca. $92,4°$ gegeben. Damit ergibt sich eine Spannweite von ca. $0,5°$. Der Abstand (C-O) geht von ca. 1,186 Å beim Acridon-Komplex ($-8°$) bis ca. 1,189 Å bei allen DMAC-Komplexen. Die Spannweite beträgt somit bei ca. 0,003 Å. Aus diesen Werten lässt sich schlussfolgern, dass die kleinen Winkelunterschiede bezüglich des Diederwinkels beim DMAC-Komplex kaum einen Einfluss auf den Carbenliganden haben und dass die Geometrie, im Grundzustand, des Carbenliganden im viergliedrigen Ring kaum vom Donorliganden beeinflusst wird.

Die Winkel (Donor) reichen beim fünfgliedrigen Ring als zentralen Ring (Cz-Komplexe und CzF4-Komplexe) von ca. $104,8°$ bis ca. $106,3°$, was einer Spannweite von ca. $1,5°$ entspricht. Beim sechsgliedrigen Ring als zentralen Ring (Acridon-Komplexe und DMAC-Komplexe) reichen die Winkel von ca. $117,1°$ bis ca. $118,5°$, was einer Spannweite von ca. $1,4°$ entspricht. Der Unterschied zwischen den Winkeln der fünfgliedrigen (ca. $105,4°$ im Mittel)und sechsgliedrigen Ringe(ca. $117,8°$ im Mittel) von ca. $12,4°$ lässt sich auf den Unterschied der Winkel in einem gleichwinkligen Fünfeck und einem gleichwinkligen Sechseck von exakt 12° zurückführen. Die Spannweiten innerhalb der Ringe und die Abweichungen zum gleichwinkligen Vieleck ($2,6°$ im Vegleich zum Fünfeck und $2,4°$ im Vergleich zum Sechseck) sind einander sehr ähnlich. Da alle Winkel kleiner als der des gleichwinkligen Vielecks sind, ist von einer Verzerrung der Ringe durch die Bindung zum Kupfer auszugehen, bei der der Stickstoff in Richtung des

Kupfers gezogen wird. In den CzF4-Komplexen scheint der Diederwinkel keinen signifikanten Einfluss auf diese Verzerrung zu haben. Bei der Besprechung der Diederwinkel wird der Einfachheit halber immer der absolute Wert (d.h. unabhängig vom Vorzeichen) der Winkel verwendet. Dabei ergeben sich drei Wertegruppen: nahezu planare Liganden mit einer Differenz zu 180° von unter 1°, leicht aplanare Liganden mit einer Differenz zwischen 1° und 10° und deutlich aplanare Liganden mit einer Differenz größer 10°. Dabei sind alle Acridon-Komplexe (1), Cz-Komplexe (1) und CzF4-Komplexe (2) nahezu planar. Die Werte reichen dabei von ca. $179,2°$ bis ca. $179,9°$. Der größte Unterschied zwischen den Diederwinkel desselben Komplexes ist beim diagonalen CzF4-Komplex ($140,1°$) mit ca. $0,4°$ zu finden. Der kleinste Unterschied beträgt hier ca. $0,1°$. Der einzige leicht aplanare Ligand ist bei DMAC-Komplex ($-12°$) vorhanden. Die restlichen beiden DMAC-Komplexe (DMAC-Komplex ($-178°$) und DMAC-Komplex ($-1,5°$)) sind den deutlich aplanaren Liganden zuzuordnen. Die Winkel reichen von ca. $156,7°$ bis ca. $157,3°$. Die Unterschiede zwischen rechts und links betragen ca. $0,5°$ und ca. $0,6°$. Dabei ist anzumerken, dass sich diese beiden DMAC-Komplexe vom anderen DMAC-Komplex auch dadurch unterscheiden, dass die zwei Methylgruppen des DMAC-Liganden abgeknickt sind (siehe Abbildung 28).

Der größte Unterschied zwischen rechts und links ist über alle Gruppen hinweg mit ca. $0,6°$ bei DMAC-Komplex ($-12°$) zu finden. Aus diesen Werten folgt, dass alle Donorliganden außer DMAC als planar anzusehen und deswegen im Bezug auf diesen hochsymmetrisch (C_{2v}) sind. Insgesamt erscheinen die Liganden geometrisch sehr ähnlich (unter Berücksichtigung der allgemeinen Unterschiede zwischen fünfgliedrigen und sechsgliedrigen Ringen), was zu erwarten war. Die elektronischen Unterschiede werden in den folgenden Kapiteln diskutiert (siehe Abschnitt 4.8 ff.).

4.4 Theodore

Für die Bestimmung der Art des angeregten Zustands (siehe Abschnitt 2.1.2) wurde ergänzend zur Betrachtung der Differenzdichten auch Theodore verwendet.

4.4.1 Definition der Segmente

Für die Theodore-Rechnungen wurden die Moleküle in je drei Segmente (siehe Abbildung 22) zerlegt. Dabei ist der Akzeptor der erste und der Donor der zweite Ligand. Das Kupferatom ist das Metall. Die Anregungsarten sind in Abschnitt 2.1.1 beschrieben.

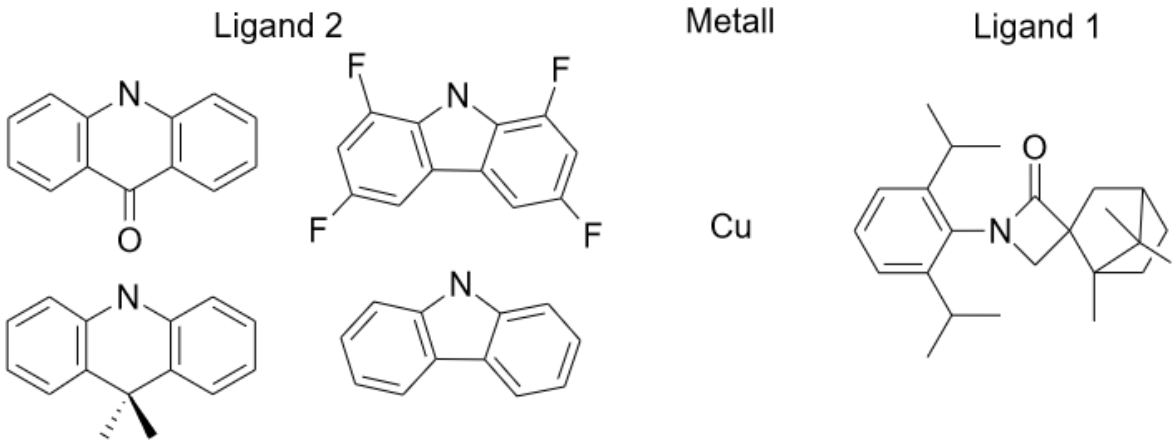

Abbildung 22: Segmente für Theodore

4.4.2 Beispiel

Im Gegensatz zu den Ergebnissen für die Triplettzustände beginnt die Zustandsnummer für die Singulettzustände bei zwei, da der erste angergte Singulettzustand der zweite Singulettzustand ist. Dies ist dadurch begründet, dass auch der Grundzustand ein Singulettzustand ist. Bei den Triplettzuständen hingegen ist der erste angeregte Triplettzustand auch der erste Triplettzustand und trägt somit die Zustandsnummer 1.

Tabelle 6: Theodoreergebnisse für Singulettzustände am Beispiel des Grundzustands (C) vom Carbazol-Komplex

Zustand	Anteil MC	Anteil LC	Anteil MLCT	Anteil LMCT	Anteil LLCT
S1	0.019	0.057	0.074	0.175	0.675
S2	0.174	0.086	0.674	0.031	0.035
S3	0.001	0.033	0.002	0.193	0.771
S4	0.001	0.918	0.034	0.014	0.033

Aus Tabelle 6 lässt sich schlussfolgern, dass es sich beim S1-Zustand um einen LLCT, beim S2-Zustand um einen MLCT, beim S3-Zustand um einen weiteren LLCT und beim S4-Zustand um einen LC handelt. Ein MC oder LMCT konnte auch bei höheren Zuständen nicht gefunden werden.

Aus Abbildung 23 lassen sich die Zustände bestimmen. Beim S1- und S3-Zustand handelt es sich um je einen LLCT. Der S2-Zustand ist als MLCT erkennbar, während der S4-Zustand ein LC auf dem Vierring des Akzeptors ist. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen der Theodoreanalyse aus Tabelle 6.

Aus Tabelle 7 lässt sich schlussfolgern, dass es sich beim T1-Zustand um einen LLCT, beim T2-Zustand um einen MLCT, beim T3-Zustand um einen weiteren LLCT und

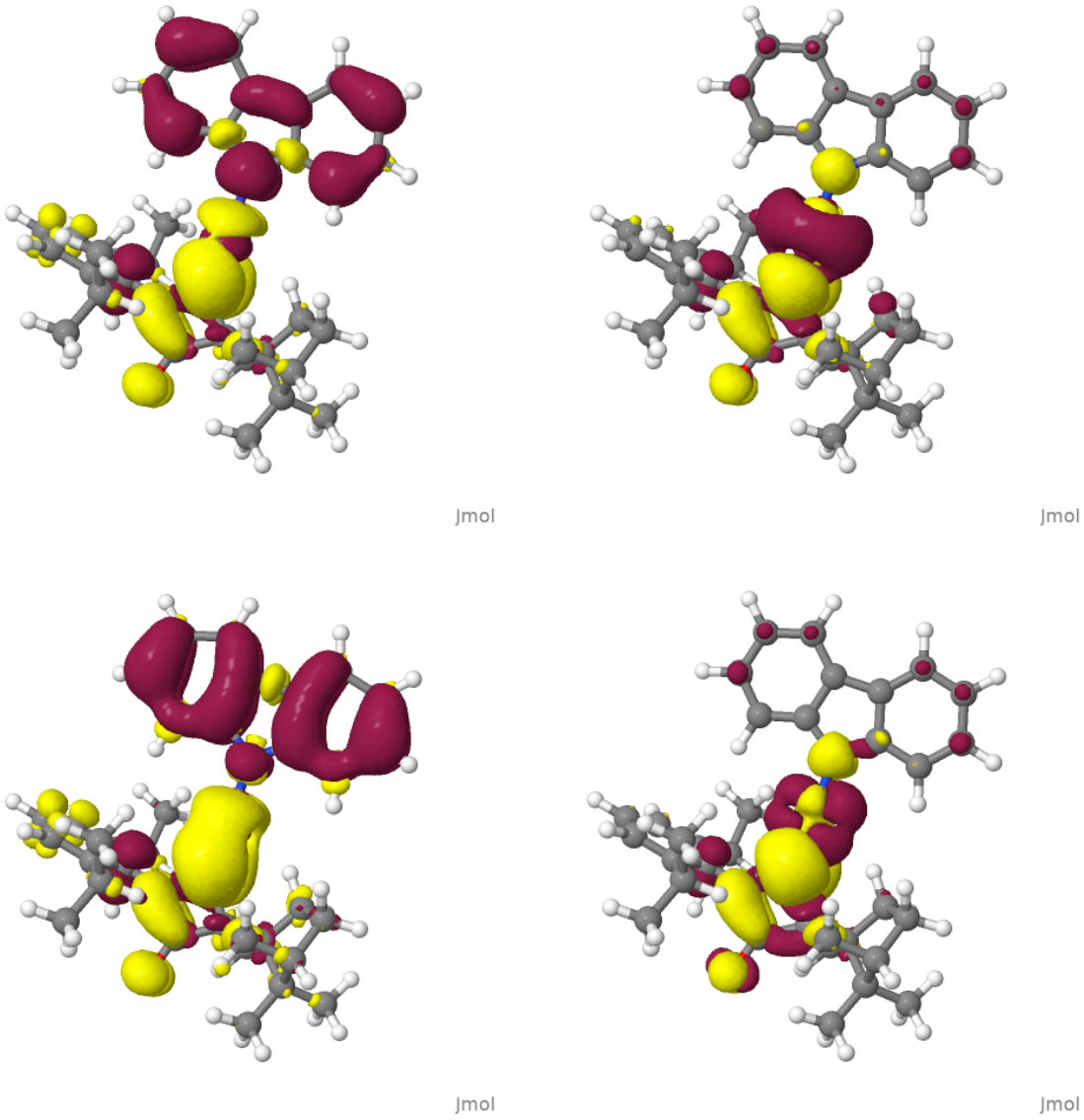

Abbildung 23: Differenzdichten der Singulettzustände an der Carbazol-Grundzustandsgeometrie; S1-S0 links oben, S2-S0 rechts oben, S3-S0 links unten, S4-S0 rechts unten

beim T4-Zustand um einen LC handelt. Ein MC oder LMCT konnte auch bei höheren Zuständen nicht gefunden werden.

Aus den Differenzdichten in Abbildung 24 lassen sich die Elektronenstrukturen der Zustände bestimmen. Beim T1- und T3-Zustand handelt es sich um je einen LLCT. Der T2-Zustand ist als MLCT erkennbar, während der T4-Zustand ein LC auf dem Carbazol ist. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen der Theodoreanalyse aus Tabelle 7. Daraus ergibt sich das Theodore eine verlässliche Unterstützung bei der charakterisierung von Zuständen bietet und wurde ergänzend zu den Differenzdichten zur Charakterisierung der elektronisch angeregten Zustände berwendet.

Tabelle 7: Theodoreergebnisse für Triplettzustände am Beispiel der Grundzustandsgeometrie (C) vom Carbazol-Komplex

Zustand	Anteil MC	Anteil LC	Anteil MLCT	Anteil LMCT	Anteil LLCT
T1	0.036	0.073	0.146	0.163	0.583
T2	0.158	0.110	0.670	0.031	0.031
T3	0.001	0.067	0.004	0.193	0.736
T4	0.001	0.937	0.028	0.010	0.025

4.5 Rotation

Da bei der Optimierung der angeregten Zustände mehrere Geometrien bezüglich des Diederwinkels zwischen Donor und Akzeptor gefunden wurden, wurde für jeden Komplex ein Scan entlang dieser Koordinate mit 20 Schritten bei einer Rotation um je 5°pro Schritt (d.h. eine maximale Rotation von 195°) durchgeführt und die dabei an den Minima der Energie gefundenen Geometrien nachoptimiert. Der erste Schritt beschreibt die Ausgangsgeometrie (Co-Planarer Grundzustand) und Energie ohne Rotation. Alle Energien sind relativ zur Grundzustandsenergie der unrotierten Geometrie aufgelistet. Die Energien innerhalb der Spektren der Scans sind, anders als die meisten anderen in dieser Arbeit benutzten Energien mittels DFT (und damit nicht mit DFT/MRCI) berechnet. Die angegebenen Winkel entsprechen dem in Abschnitt 4.1 beschriebenem Verfahren. Ein Vergleich der Scans aller Komplexe ist in Abbildung 66 abgebildet.

4.5.1 Rotation Acridon-Komplex

In Abbildung 25 ist der Scan entlang des in Abschnitt 4.1 beschriebenen Diederwinkels für den Komplex mit Acridon als Liganden abgebildet. Dabei hat die Ausgangsgeometrie einen Winkel von ca. $-8°$ und die niedrigste relative Energie von 0 eV. Von ca. 47° bis ca. 102° ist ein plateauartiges Maximum erkennbar, welches eine maximale relative Energie von ca. 0,065 eV bei ca. 82° aufweist. Dies kann als Näherung für die Rotationsbarierre entlang der Koordinate angenommen werden. Von ca. 162° bis ca. 177° ist ein plateauartiges Minimum zu sehen, dessen relativen Energien bei ca. 0.001 eV liegen. D.h. eine Drehung von ca. 180° erzeugt einen energetisch zur Ausgangsgeometrie nahe liegende Geometrie. Nach dem Plateau steigen die Werte wieder an.

Aufgrund der grob vorhandenen Symmetrie der Messwerte ist anzunehmen, dass weitere Drehungen ein ähnliches Bild, wie Abbildung 25 erzeugen würden. Die Plateaus lassen sich durch Wechselwirkungen zwischen den Liganden erklären, die sich bei einer Rotation teilweise näher kommen und durch ihre stabilisierende Natur dem kontinuierlichem Anstieg der Energie, wie er in Abbildung 30 zu sehen ist, entgegenwirken.

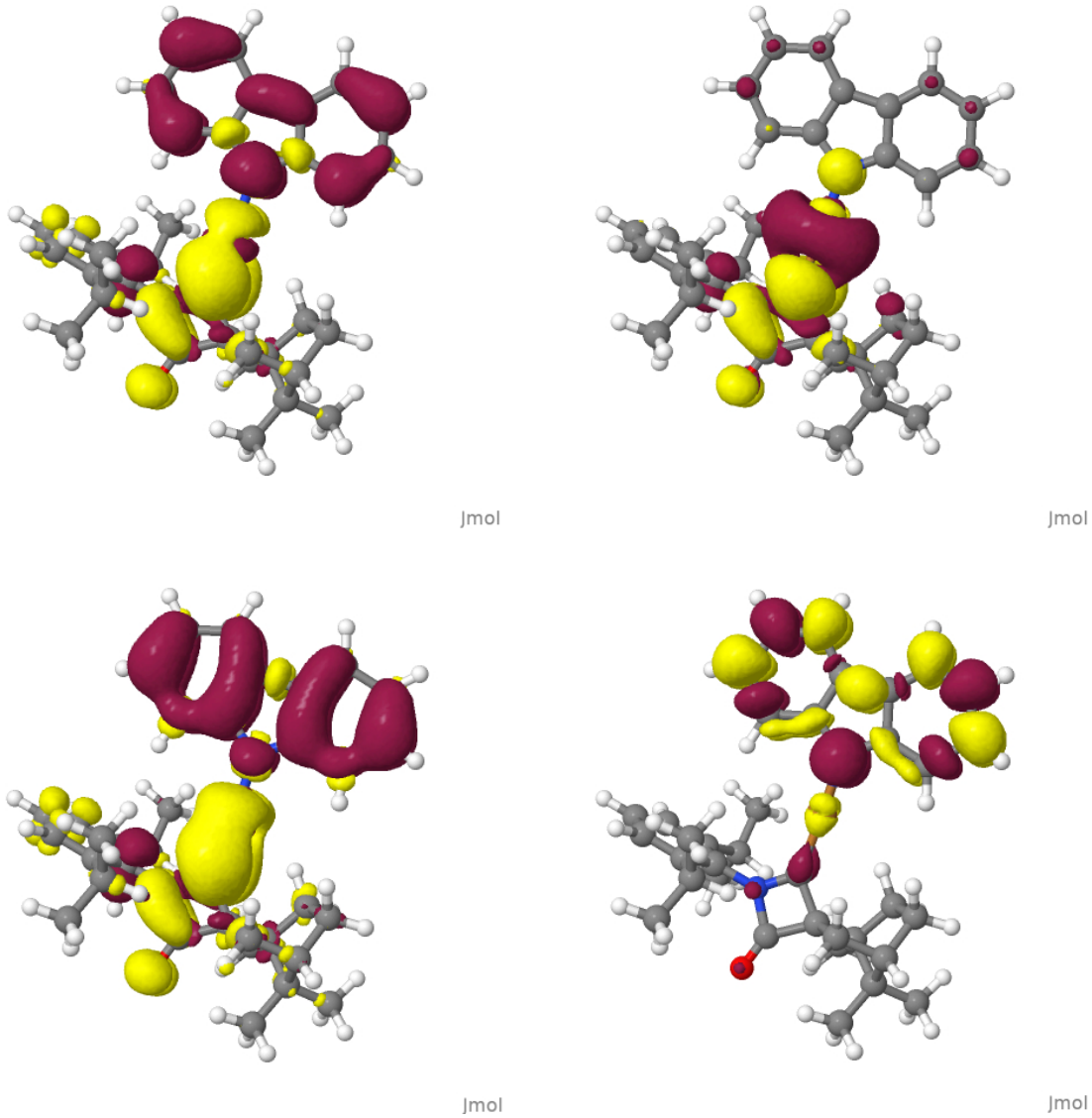

Abbildung 24: Differenzdichten der Triplettzustände an der Carbazol-Grundzustandsgeometrie; T1-S0 links oben, T2-S0 rechts oben, T3-S0 links unten, T4-S0 rechts unten

4.5.2 Rotation DMAC-Komplex

In Abbildung 26 ist der Scan entlang des in Abschnitt 4.1 beschriebenen Diederwinkels für den Komplex mit Dimethylacridon als Liganden abgebildet. Dabei hat die Ausgangsgeometrie einen Winkel von ca. $-12°$. Die niedrigste relative Energie liegt mit ca. -0,016 eV bei ca. 183°. Aus dem Graph ist jedoch nicht mit Sicherheit erkennbar ob es sich hierbei um ein Minimum handelt, da es der letzte Datenpunkt ist. Deutlich erkennbare Minima befinden sich mit ca. -0,007 eV bei ca. 168° und mit ca. 0,026 eV bei ca. 38°. Es gibt ein plateauartiges Maximum von ca. 78° bis ca. 103°. Die höchste relative Energie beträgt ca. 0,080 eV. Ein weiteres Maximum ist mit ca. 0,050 eV bei ca. 33° zu sehen. Ab diesem Maximum ändert sich die Geometrie stark (siehe Abbildung 28), d.h. die zwei Methylgruppen knicken auf eine Seite ab und der DMAC-Ligand wird

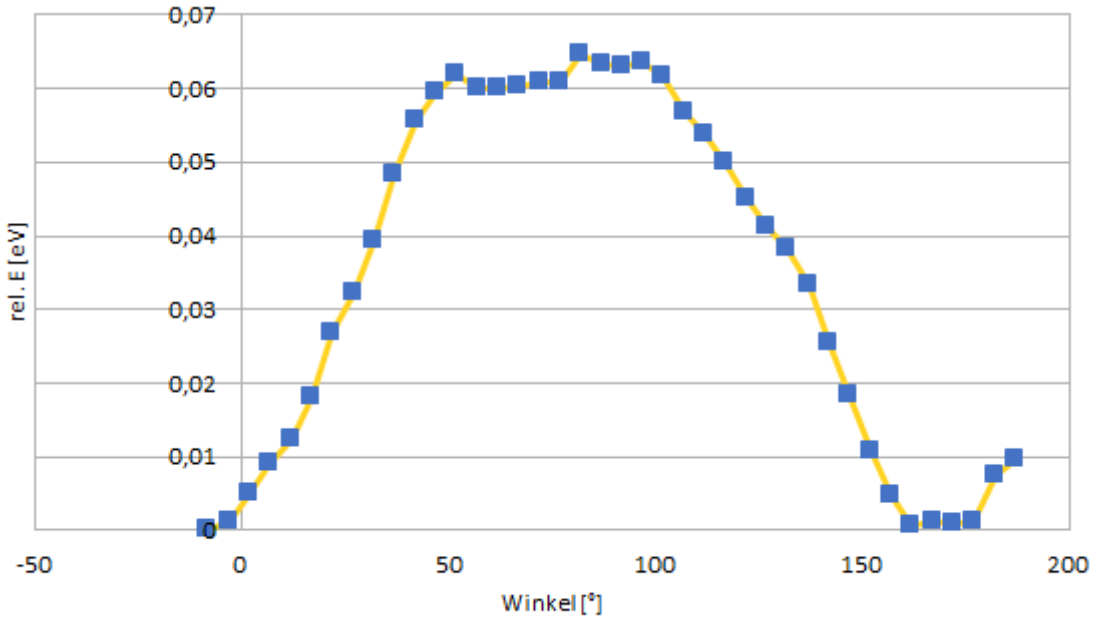

Abbildung 25: Scan Acridon

deutlich aplanarer. Es ist anzunehmen, dass der Verlauf des Graphen ohne diese starke Geometrieänderung dem Graphen mit Acridon als Liganden in Abbildung 25 stark ähneln würde. Unter der Annahme, dass es sich beim letzten Punkt des Graphen um ein Minimum handelt kann die Rotationsbarriere mit ca. 0,096 eV genähert angenommen werden und wäre somit die höchste aller betrachteten Komplexe.

Unter der Annahme, dass keine weitere starke Geometrieänderung stattfindet, erscheint es als wahrscheinlich, dass der Graph bei weiterer Rotation einen ähnlichen Verlauf wie der des Komplexes mit Acridons in Abbildung 25 zeigen wird. Das Vorhandensein des Plateaus lässt sich analog zum Komplex mit Acridon über die zunehmenden attraktiven Wechselwirkungen bei einer Rotation in der Nähe einer orthogonalen Geometrie erklären.

Da DMAC im Gegensatz zu Acridon jedoch nicht planar ist ist ein Unterschied in der Energie nach einer Rotation um 180° zu erwarten, wie er auch in Abbildung 26 zwischen den kleinsten (links im Graph) und größten (rechts im Graph; ca. 180° mehr) zu sehen ist.

Vergleich der Grundzustände für DMAC Die Geometrien an den Minimas des Energieverlaufs aus Abbildung 26 wurden optimiert und DFT/MRCI-Rechnungen an den optimierten Geometrien durchgeführt.

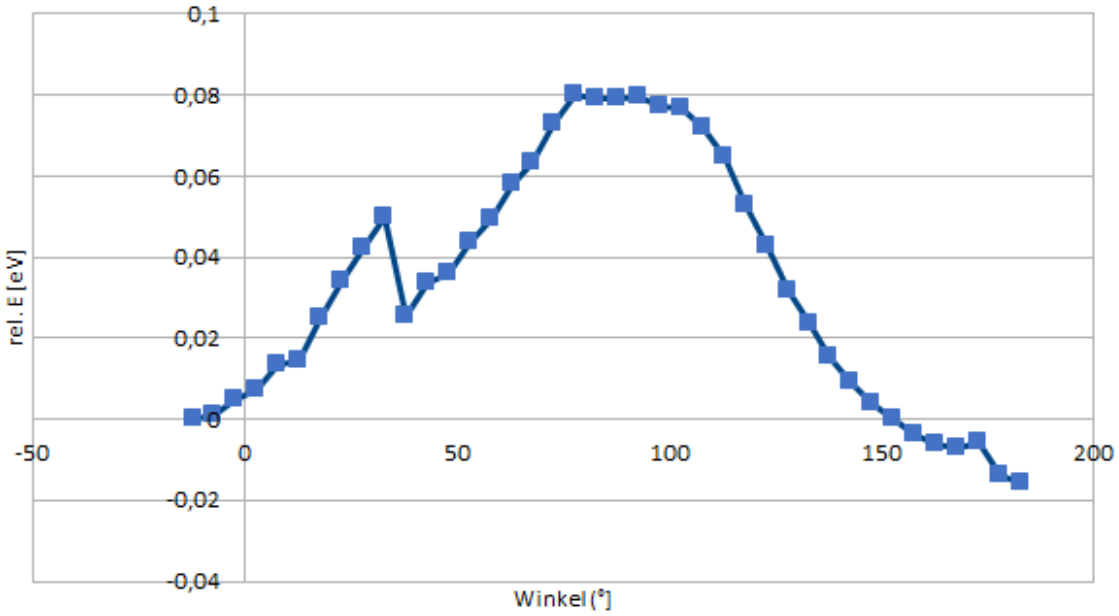

Abbildung 26: Scan DMAC

Bei der Optimierung wurden zwei weitere coplanare Grundzustandsgeometrien bei einem Diederwinkel zwischen den Liganden (siehe Abbildung 19) von ca. $-178°$ und ca. $-1,5°$ gefunden. Der Vergleich der Zustandsenergien an diesen Grundzustandsgeometrien mit der zuvor Bekannten, mit einem Diederwinkel von ca. $-12°$, ist in Abbildung 27 zu sehen. Die konkreten Werte sind in Tabelle 8 aufgelistet.

$$rel.\,Energie(Zustand)_{Geo} = abs.\,Energie(Zustand)_{Geo} - abs.\,Energie(Zustand)_{GS(-12°)} \tag{61}$$

Für die Berechnung der Werte wurde Gleichung 61 verwendet. Dabei wird für die Berechnung der relativen Zustandsenergie die absolute Zustandsenergie des unrotierten Komplexes von der des rotierten (und danach optimierten) Komplexes abgezogen. Eine positive Energie bedeutet demnach, dass die Zustandsenergie für diesen Zustand (z.B. S-LLCT) an der Vergleichsgeometrie (z.B. GS ($-178°$) um den angegebenen Wert (in eV) über der Zustandsenergie für denselben Zustand (z.B. S-LLCT) an der Geometrie mit einem Diederwinkel von ca. 12° liegt. Ein negativer Wert liegt dementsprechend unterhalb. Aus der Gleichung ergibt sich, dass alle Werte für GS ($-12°$) bei exakt 0 eV liegen müssen.

Aus Abbildung 27 geht hervor, dass die Grundzustandsenergien bei der fast gleichen Energie liegen. Im Vergleich zu GS ($-12°$) zeigen GS ($-178°$) und GS ($-1,5°$) die gleichen Trends: Die LLCT-, sowie die LC-Zustände liegen deutlich (ca. 0,10 eV bis ca. 0,24 eV)energetisch über der Energie dieser Zustände bei GS ($-12°$), während die

Tabelle 8: Zustandsenergien in eV an Grundzustandsgeometrien relativ zur Zustandsenergie desselben Zustands an der unrotierten Geometrie gerundet auf die fünfte Stelle hinter dem Komma

Zustand	GS (-12°)	GS (-178°)	GS (-1,5°)
S0	0	-0,00038	-0,00008
S-LLCT	0	0,13987	0,14920
T-LLCT	0	0,10520	0,11244
S-MLCT	0	-0,01981	-0,03031
T-MLCT	0	-0,01404	-0,02601
S-LC	0	0,22384	0,22754
T-LC	0	0,23992	0,23641

MLCT-Zustände leicht (ca. -0,01 eV bis ca. -0,03 eV) abgesenkt sind. Dadurch kommen sich die LLCT- und MLCT-Zustände energetisch näher. Sie sind aber dennoch weit genug voneinander entfernt, dass die Zustände immer noch klar voneinander getrennt sind.

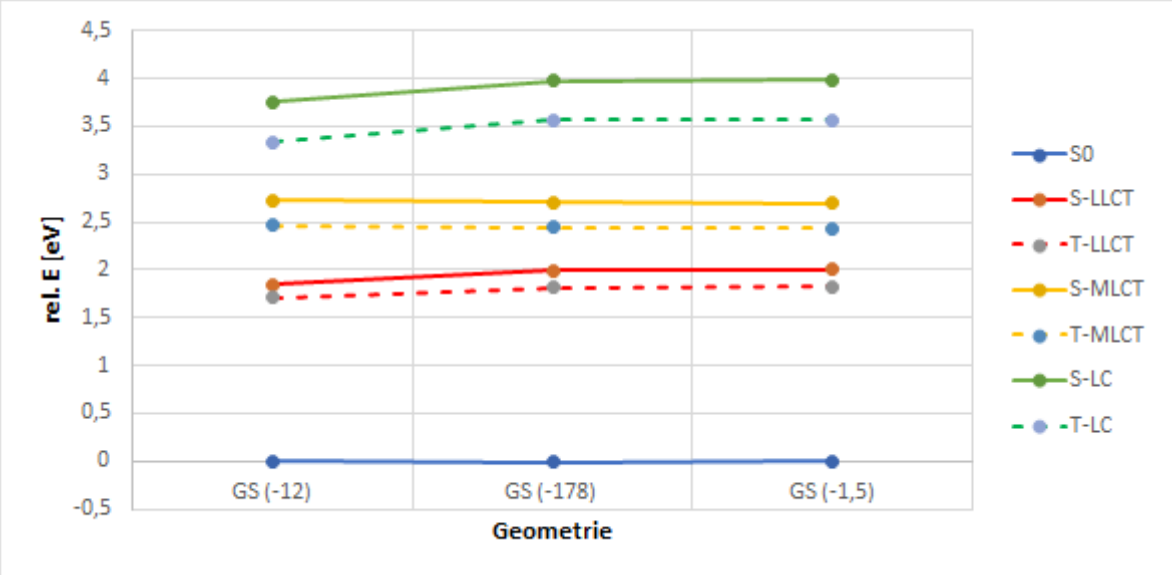

Abbildung 27: Vergleich der Zustandsenergien an den Grundzustandsgeometrien von DMAC

In Abbildung 28 und Abbildung 29 sind die verschiedenen Grundzustandsgeometrien die in diesem Abschnitt diskutiert wurden abgebildet. Bei der Optimierung hat sich der Diederwinkel geändert, weswegen die optimierte Geometrie ausgehend von 183° nun einen Diederwinkel von ca. $-178°$ aufweist (Änderung von ca. 5°), während die optimierte Geometrie ausgehend von 38° jetzt einen Diederwinkel von ca. $-1,5°$ hat (Änderung von ca. 40°). Die große Änderung bei letzterem lässt sich dadurch erklären, dass es sich bei der für die Optimierung verwendeten Startgeometrie nicht um ein globales Minimum, sondern um ein deutlich höher liegendes lokales Minimum in Abschnitt 4.5.2 handelt, welches wahrscheinlich nicht auf die Änderung des Diederwinkels,

sondern auf die Änderung der Ausrichtung der zwei Methylgruppen im Donorliganden, zurückzuführen ist. Diese Änderung des Diederwinkels ist auch der entscheidende Unterschied zwischen der Geometrie in Abbildung 28 und den Geometrien in Abbildung 29.

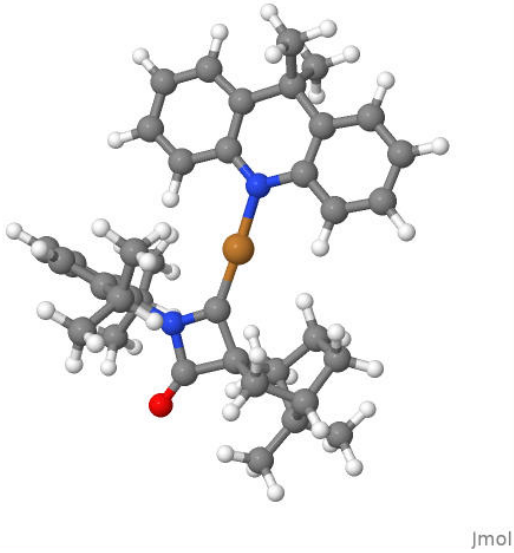

Abbildung 28: Vergleich der Grundzustandsgeometrien von DMAC: Ausgangsgeometrie für Rotation

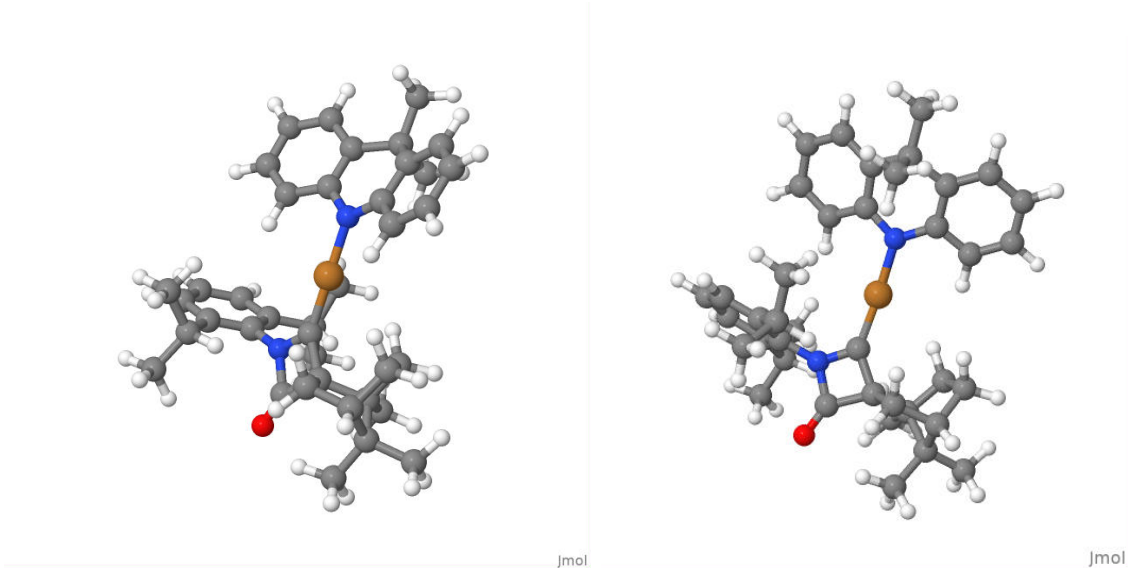

Abbildung 29: Vergleich der Grundzustandsgeometrien von DMAC: links: optimierte Geometrie ausgehend von 183°, rechts: optimierte Geometrie ausgehend von 38°

Ein weiterer Unterschied zwischen allen drei DMAC-Komplexen an der Grundzustandsgeometrie ist der Unterschied in der Planarität des Donorligandens. Dies ist auch in Tabelle 5 zu sehen. Während der obere Komplex nur leicht aplanar ist, sind

die unteren Komplexe deutlich abgeknickt. Es ist anzunehmen, dass das abknicken der Methylgruppen auch den Liganden aplanarer macht, da der Ligand durch das abknicken weiter an Symmetrie verliert. Der Carbenligand unterscheidet sich kaum zwischen den Komplexen.

Dies würde erklären, wieso sich in Tabelle 8 vor allem die LLCT- und LC-Zustände ändern, während die MLCT-Zustände fast gleich bleiben. An den MLCTs ist der Donorligand kaum beteiligt, während er als Donor im LLCT fungiert und der LC sich bei DMAC fast vollständig auf ihm vollzieht. Dies deckt sich damit, dass sich die Energien der LC-Zustände stärker ändern als die Energien der LLCT-Zustände.

4.5.3 Rotation Cz-Komplex

In Abbildung 30 ist der Scan entlang des in Abschnitt 4.1 beschriebenen Diederwinkels für den Komplex mit Carbazol als Liganden abgebildet. Dabei hat die Ausgangsgeometrie einen Winkel von ca. 0° und die niedrigste relative Energie von 0 eV. Der Graph steigt kontinuierlich an bis zu einem Maximum von ca. 0.086 eV bei ca. 90°. Dieser Wert kann als Näherung für die Rotationsbarierre angenommen werden und ist der zweithöchste (die Rotationsbarriere beim DMAC-Komplex ist mit 0,096 eV höher) aller hier betrachteten Moleküle. Nach dem Maximum sinkt der Graph kontinuierlich bis zu einem Minimum von ca. 0,001 eV bei 180°. Danach steigt der Graph wieder an. Eine Drehung von 180° überführt die beiden Minima ineinander, während das Maximum bei einer Drehung von 90° zu finden ist.

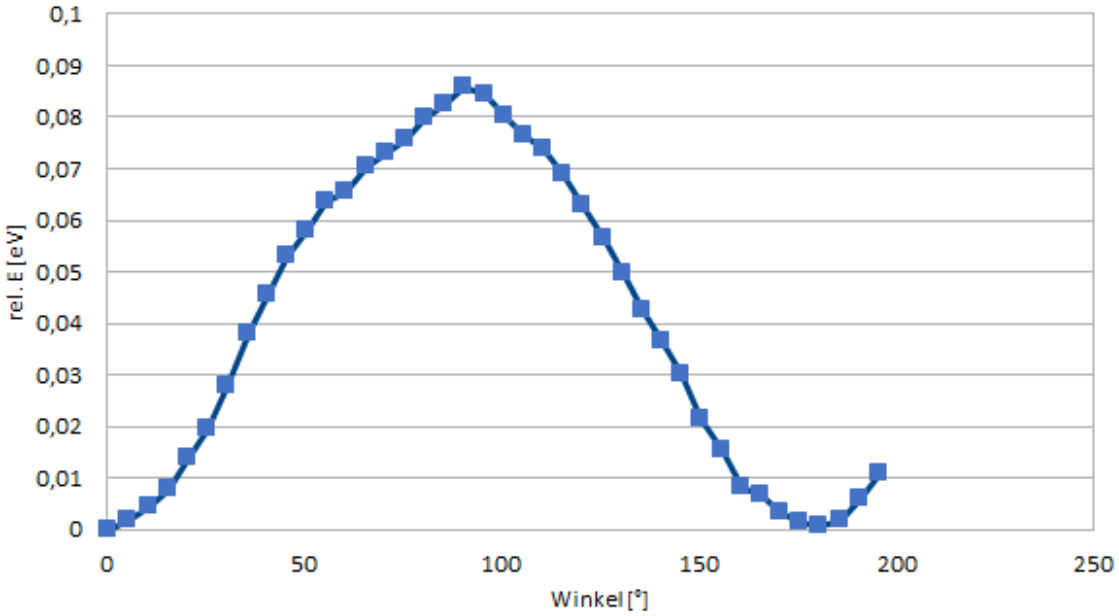

Abbildung 30: Scan Cz

Aufgrund der sehr hohen Symmetrie des Graphens ist davon auszugehen, dass weitere Rotationen zu einem sehr ähnlichem Ergebnis führen sollten, wie in Abbildung 30 abgebildet ist. Die hohe Symmetrie lässt sich durch fehlende Wechselwirkungen der Liganden untereinander erklären, die bei der Rotation geändert werden. Ein wichtiger Faktor dafür ist voraussichtlich der räumliche Abstand von den Wasserstoffatomen des Carbazols zu denen des DIPPs und Camphers. Dies führt dazu dass der Winkel zwischen Carbenatom, Kupferatom und dem Stickstoffatom des Carbazolligandens nahe 180° ist und nicht zur Seite abknickt. Hinzu kommt das der Carbazol-Ligand selbst äußerst planar ist und deswegen in guter Näherung als C_{2v} symmetrisch betrachtet werden kann.

4.5.4 Rotation CzF4-Komplex

In Abbildung 31 ist der Scan entlang des in Abschnitt 4.1 beschriebenen Diederwinkels für den Komplex mit Tetrafluorocarbazol als Liganden abgebildet. Dabei hat die Ausgangsgeometrie einen Winkel von ca. 6°. Die niedrigste relative Energie von ca. -0,040 eV befindet sich bei ca. 141° und liegt damit unterhalb der Energie der unrotierten Geometrie. Das Maximum der relativen Energie liegt mit ca. 0,020 eV bei ca. 91°. Damit ergibt sich eine Differenz von ca. 0,06 eV zwischen der höchsten und niedrigsten Energie. Ein weiteres Maximum ist mit ca. 0,012 eV bei ca. 36° zu finden. Bei ca. 61° mit ca. -0,001 eV und bei ca. 191° mit ca. 0,002 eV befinden sich Minima mit einer vergleichbaren Energie zur unrotierten Geometrie. Ähnlich zum Verlauf des Carbazols in Abbildung 30 ergibt sich nach einer Rotation von ungefähr 90° das Maximum und nach einer Rotation um ca. 180° eine der Ausgangsgeometrie energetisch naheliegende Geometrie. Der sonstige Verlauf des Graphen des Komplexes mit Tetrafluorocarbazol in Abbildung 31 unterscheidet sich jedoch stark vom Verlauf des Komplexes mit Carbazol in Abbildung 30.

Da der Graph unsymmetrisch ist kann keine Aussage über den Verlauf bei weiterer Rotation gebildet werden. Die fehlende Symmetrie lässt sich darüber begründen, dass der Komplex aufgrund des Camphers nicht symmetrisch ist und somit bei einer gleichgroßen Drehung in die entgegengesetzte Richtung zu leicht unterschiedlichen Geometrien kommt. Da die Fluoratome des Tetrafluorcarbazols bei einer Rotation aus der Co-Planaren Ausrichtung in die Nähe einiger Wasserstoffatome des DIPP und Camphers kommen könnte die daraus resultierende positive Wechselwirkung zusammen mit der fehlenden Symmetrie das Verhalten des Graphen erklären.

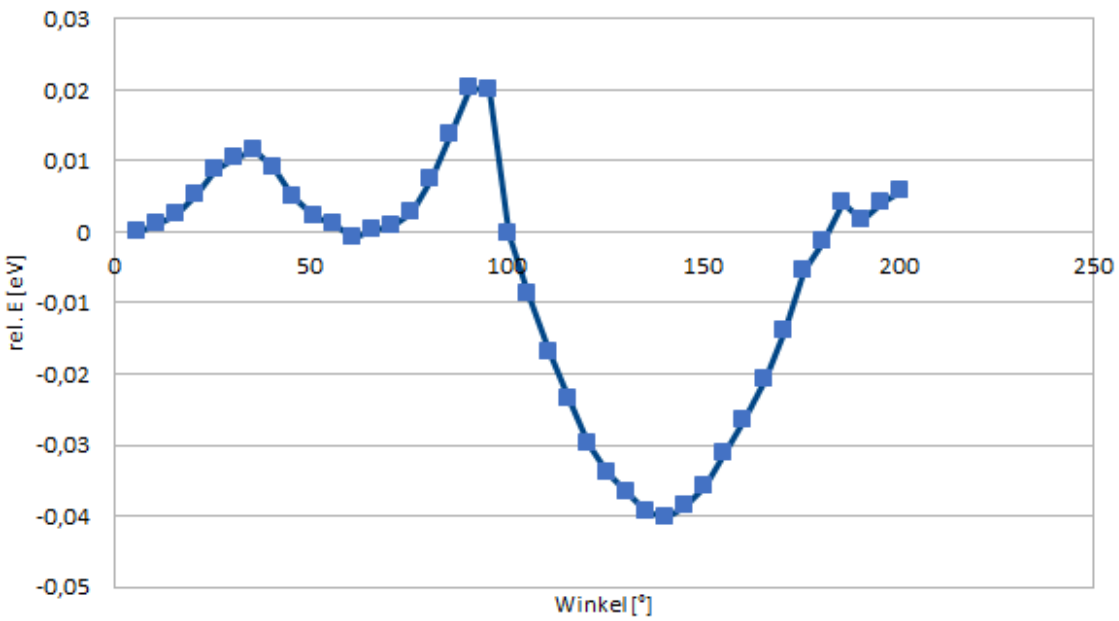

Abbildung 31: Scan CzF4

Vergleich der Grundzustände für CzF4 Die Geometrie des lokalen Minimums des Energieverlaufs aus Abbildung 31 bei ca. 141° wurde optimiert und DFT/MRCI-Rechnungen an der optimierten Geometrie durchgeführt.

Der Vergleich der Zustandsenergien dieser diagonalen Grundzustandsgeometrie mit der zuvor Bekannten co-planaren ist in Abbildung 32 zu sehen. Die konkreten Werte sind in Tabelle 9 aufgelistet.

$$rel.\,Energie(Zustand)_{Geo} = abs.\,Energie(Zustand)_{Geo} - abs.\,Energie(Zustand)_{GS(co-planar)} \tag{62}$$

Für die Berechnung der Werte wurde Gleichung 62 verwendet. Dabei wird für die Berechnung der relativen Zustandsenergie die absolute Zustandsenergie des co-planaren Komplexes von der des anderen abgezogen. Eine positive Energie bedeutet demnach, dass die Zustandsenergie für diesen Zustand (z.B. S-LLCT) an der Vergleichsgeometrie (z.B. GS (D)) um den angegebenen Wert (in eV) über der Zustandsenergie für denselben Zustand (z.B. S-LLCT) an der co-planaren Geometrie liegt. Ein negativer Wert liegt dementsprechend unterhalb. Aus der Gleichung ergibt sich, dass alle Werte für den co-planaren Komplex bei exakt 0 eV liegen müssen.

Aus Abbildung 32 geht hervor, dass die Grundzustandsenergien bei der fast gleichen Energie liegen. Im Vergleich zu GS (C) liegen bei GS(D) alle Energien tiefer. Während der T-MLCT kaum abgesenkt (ca. 0,03 eV) sind vor allem der S-LLCT (ca. 0,10 eV) und der S-LC (ca. 0,09 eV, sowie der T-LC (ca. 0,08 eV) deutlich stärker abgesenkt. Dadurch kommen sich der T-LLCT und der S-LLCT näher, während sich S-LLCT und

Tabelle 9: Zustandsenergien in eV an Grundzustandsgeometrien relativ zur Zustandsenergie desselben Zustands an der unrotierten Geometrie gerundet auf die fünfte Stelle hinter dem Komma

Zustand	GS (C)	GS (D)
S0	0	-0,06065
S-LLCT	0	-0,09557
T-LLCT	0	-0,04305
S-MLCT	0	-0,04563
T-MLCT	0	-0,02716
S-LC	0	-0,09151
T-LC	0	-0,07693

S-MLCT weiter voneinander entfernen. Damit liegen aber immer noch die LLCT- und MLCT-Zustände sehr nah beieinander.

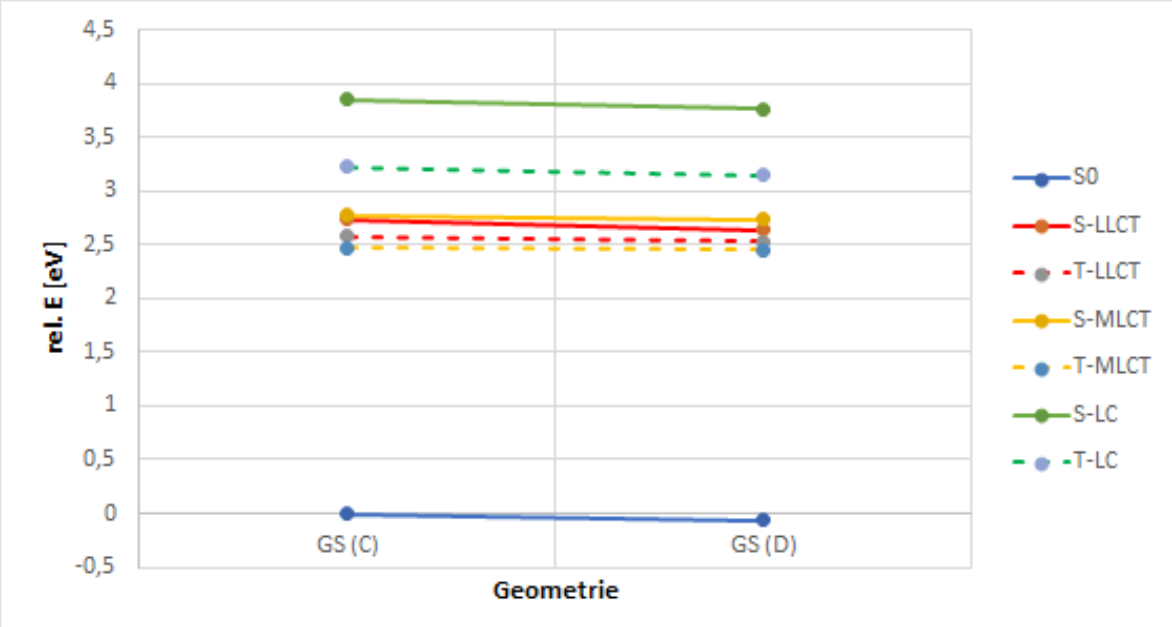

Abbildung 32: Vergleich der Zustandsenergien an den Grundzustandsgeometrien von CzF4

In Abbildung 28 sind die beiden Grundzustandsgeometrien die in diesem Abschnitt diskutiert wurden abgebildet. Bei der Optimierung hat sich der Diederwinkel kaum geändert. Die optimierte Geometrie hat einen Diederwinkel von ca. 140, 1° und damit eine fiagonale Ausrichtung. Dieser Diederwinkel ist auch der größte Unterschied zwischen den beiden Geometrien. Der Diederwinkel des unrotierten Komplexes hat besitzt einen Diederwinkel von ca. 6°. Der diagonale CzF4-Komplex ist der einzige Komplex an der Grundzustandsgeometrie, welcher nicht co-planar ist. Dies könnte daran liegen, dass nur eine Rotationsbarriere von ca. 0,02 eV überwunden werden musste um danach in einem nach Tabelle 9 ca. 0,06 eV günstigerem Zustand zu gelangen. Vom Diagonalem Zustand aus gesehen ist die Rotationsbarriere zwischen den beiden Grundzustandsgeo-

metrien deutlich höher und kann als ca. 0,06 eV bis ca. 0,08 eV (je nachdem ob die Energie vor oder nach der Optimierung des Grundzustands herangezogen und in welche Richtung gedreht wird) angenommen werden. Dies könnte auch erklären, wieso für den CzF4-Komplex viele diagonale Geometrien für angeregte Zustände gefunden werden konnten ,während sonst nur der Acridon-Komplex diagonale Geometrien besitzt.

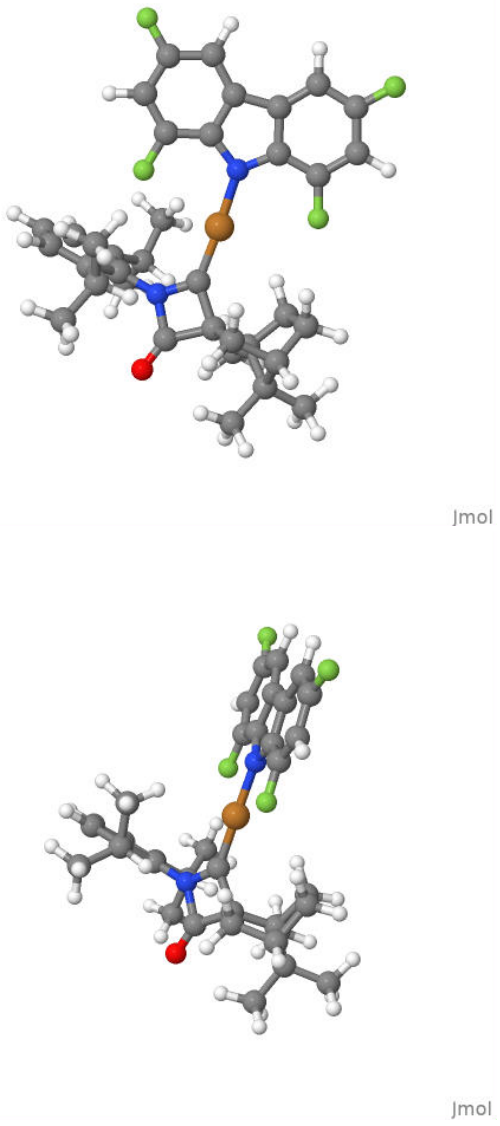

Abbildung 33: Vergleich der Grundzustandsgeometrien von CzF4; oben: Co-Planar, unten: Diagonal

4.6 ΔE_{S-T}

Für die Berechnung der Energiedifferenz wischen Singulettzustand und Triplettzustand, ΔE_{S-T}, wurde Gleichung 63 verwendet. Bei der adiabatischen ΔE_{S-T} werden die Zustandsenergien der Zustände den entsprechenden Geometrien, d.h. der S-LLCT-Zustand an der S-LLCT-Geometrie und der T-LLCT-Zustand an der T-LLCT-

Geometrie, entnommen, während bei der vertikalen ΔE_{S-T} beide Zustandsenergien an derselben Geometrie verwendet werden.

$$\Delta E_{S-T} = adiabatische E_{Singulett}(Zustand) - adiabatische E_{Triplett}(Zustand) \quad (63)$$

Für die Emission sind die ΔE_{S-T} der LLCT-Zustände entscheidend, da diese hier meist die tiefsten Zustände liefern. Für einen besseren Vergleich der Auswirkung des Diederwinkels (siehe Abschnitt 4.1) wurden auch die adiabatischen ΔE_{S-T} für die MLCT-Zustände berechnet.

4.6.1 Energiedifferenz(S-T) Acridon-Komplex

In Tabelle 10 sind die vertikalen ΔE_{S-T} für die LLCT Zustände an der angegebenen Geometrie des Acridon-Komplexes aufgelistet. Es fällt auf, dass diese kaum von der Zustandsart (siehe Abschnitt 2.1.1) abhängen. Vielmehr bestimmt der Diederwinkel (siehe Abschnitt 4.1) den Wert des ΔE_{S-T}.
Für eine co-planare Strukturen werden Werte zwischen ca. 0,110 eV (S-LC-Geometrie) und ca. 0,122 eV (S-MLCT-Geometrie), während ΔE_{S-T} bei diagonalen Geometrien bei ca. 0,044 eV (T-MLCT-Geometrie) und 0,048 eV (S-MLCT-Geometrie) liegt. Die einzige orthogonale Struktur hat den geringsten ΔE_{S-T} mit ca. 0,034 eV (S-LLCT-Geometrie).

Weiterhin ist zu beobachten, dass, wie an den MLCT-Geometrien zu sehen ist, der ΔE_{S-T} Wert für Triplett-Geometrien geringer ist als für Singulett-Geometrien. Dieser Effekt ist jedoch deutlich geringer als die Auswirkung des Diederwinkels.

Tabelle 10: vertikale ΔE_{S-T} für die LLCT-Zustände beim Acridon-Komplex

Geometrie	Energie [eV]
GS (C)	0,118
S-LLCT (O)	0,034
T-LLCT (C)	0,121
S-MLCT (D)	0,048
S-MLCT (C)	0,122
T-MLCT (D)	0,044
T-MLCT (C)	0,115
S-LC (C)	0,110

In Tabelle 11 sind die adiabatischen ΔE_{S-T} für die LLCT Zustände an der angegebenen Geometrie des Acridon-Komplexes aufgelistet. Auffällig ist dass die adiabatische Energie des T-LLCT-Zustands an der T-LLCT-Geometrie höher liegt, als die adiabatische Energie des S-LLCT-Zustands an der S-LLCT-Geometrie und somit ein negativer

Wert erhalten wird. Der tiefstste T-LLCT-Zustand konnte an der S-LLCT-Geometrie gefunden werden , was darauf hindeutet, dass es einen tieferliegenden T-LLCT gibt, der nicht gefunden wurde.

Tabelle 11: adiabatische ΔE_{S-T} für die LLCT-Zustände und die MLCT-Zustände beim Acridon-Komplex

Singulettgeometrie	Triplettgeometrie	Energie [eV]
LLCT (O)	LLCT (C)	-0,020
MLCT (D)	MLCT (D)	0,261
MLCT (D)	MLCT (C)	0,366
MLCT (C)	MLCT (D)	0,060
MLCT (C)	MLCT (C)	0,165

4.6.2 Energiedifferenz(S-T) DMAC-Komplex

In Tabelle 12 sind die vertikalen ΔE_{S-T} für die LLCT Zustände an der angegebenen Geometrie des DMAC-Komplexes aufgelistet. Es fällt auf, dass diese kaum von der Zustandsart (siehe Abschnitt 2.1.1) abhängen. Vielmehr bestimmt der Diederwinkel (siehe Abschnitt 4.1) den Wert der ΔE_{S-T}.

Für die co-planaren Strukturen werden Werte zwischen ca. 0,176 eV ($GS(-1,5°)$-Geometrie) und ca. 0,139 eV ($GS(-12°)$-Geometrie), während ΔE_{S-T} bei orthogonalen Geometrien zwischen ca. 0,032 eV (T-MLCT-Geometrie und S-LLCT-Geometrie) und 0,047 eV (T-MLCT-Geometrie) liegt. Ein Einfluss der Multiplizität ist nicht zu beobachten.

Wenn sich die konkreten Winkel angeschaut werden ist der Zusammenhang noch deutlicher: Die höchsten ΔE_{S-T} haben die Grundzustandsgeometrien mit einem Diederwinkel von ca. 0° bzw. ca. $-180°$, welcher in dieser Betrachtung wie 0° behandelt werden kann. Etwas niedriger liegt die Grundzustandsgeometriemit ca. $-12°$. Danach folgen die orthogonalen MLCT-Zustandsgeometrien, welche einen Diederwinkel um die $-70°$ besitzen und damit nahe der Einordnung als orthogonale liegen. Die geringsten ΔE_{S-T} weisen die orthogonalen LLCT-Zustandsgeometrien mit einem Winkel von ca. $-90°$.

D.h. die ΔE_{S-T} sinkt kontinuierlich bei einem Wechsel von der co-planaren zur orthogonalen Geometrie.

In Tabelle 13 sind die adiabatischen ΔE_{S-T} für die LLCT Zustände an der angegebenen Geometrie des DMAC-Komplexes aufgelistet. Die ΔE_{S-T} zwischen den ortho-

Tabelle 12: vertikale ΔE_{S-T} für die LLCT-Zustände beim DMAC-Komplex

Geometrie	Energie [eV]
$GS(-12°)$	0,139
$GS(-178°)$	0,174
$GS(-1,5°)$	0,176
S-LLCT (O)	0,032
T-LLCT (O)	0,032
T-LLCT (C)	0,140
S-MLCT (O)	0,046
T-MLCT (O)	0,047

gonalen LLCT-Geometrien liegt sehr nahe an der vertikalen ΔE_{S-T} der orthogonalen LLCT-Geometrien in Tabelle 12. Die adiabatische ΔE_{S-T} zwischen der orthogonalen S-LLCT-Geometrien und der coplanaren T-LLCT-Geometrie liegt mit ca. 0,019 eV etwa 0,010 eV unter der ΔE_{S-T} zwischen den orthogonalen LLCT-Geometrien. Die ΔE_{S-T} zwischen den orthogonalen MLCT-Geometrien liegt mit 0,169 eV deutlich höher.

Tabelle 13: adiabatische ΔE_{S-T} für die LLCT-Zustände und die MLCT-Zustände beim DMAC-Komplex

Singulettgeometrie	Triplettgeometrie	Energie [eV]
LLCT (O)	LLCT (O)	0,029
LLCT (O)	LLCT (C)	0,019
MLCT (O)	MLCT (O)	0,169

4.6.3 Energiedifferenz(S-T) Cz-Komplex

In Tabelle 14 sind die vertikalen ΔE_{S-T} für die LLCT Zustände an der angegebenen Geometrie des Cz-Komplexes aufgelistet. Es fällt auf, dass diese kaum von der Zustandsart (siehe Abschnitt 2.1.1) abhängen. Vielmehr bestimmt der Diederwinkel (siehe Abschnitt 4.1) den Wert der ΔE_{S-T}. Für die co-planaren Strukturen werden Werte von ca. 0,180 eV (GS-Geometrie) und ca. 0,183 eV (T-LLCT-Geometrie), während ΔE_{S-T} bei orthogonalen Geometrien zwischen ca. 0,026 eV (T-LLCT-Geometrie) und 0,036 eV (S-LLCT-Geometrie) liegt. Ein Einfluss der Multiplizität ist nicht zu beobachten.

In Tabelle 15 sind die adiabatischen ΔE_{S-T} für die LLCT Zustände an der angegebenen Geometrie des Cz-Komplexes aufgelistet. Die ΔE_{S-T} zwischen den orthogonalen LLCT-Geometrien liegt sehr nahe an der vertikalen ΔE_{S-T} der orthogonalen LLCT-Geometrien in Tabelle 14 und der adiabatische ΔE_{S-T} zwischen der orthogonalen S-LLCT-Geometrien und der co-planaren T-LLCT-Geometrie liegt mit ca. 0,014 eV darunter.

Tabelle 14: vertikale ΔE_{S-T} für die LLCT-Zustände beim Cz-Komplex

Geometrie	Energie [eV]
GS (C)	0,180
S-LLCT (O)	0,036
T-LLCT (O)	0,026
T-LLCT (C)	0,183
S-MLCT (O)	0,030
T-MLCT (O)	0,030

Tabelle 15: adiabatische ΔE_{S-T} für die LLCT-Zustände und die MLCT-Zustände beim Cz-Komplex

Singulettgeometrie	Triplettgeometrie	Energie [eV]
LLCT (O)	LLCT (O)	0,040
LLCT (O)	LLCT (C)	0,014
MLCT (O)	MLCT (O)	0,479

4.6.4 Energiedifferenz(S-T) CzF4-Komplex

In Tabelle 16 sind die vertikalen ΔE_{S-T} für die LLCT Zustände an der angegebenen Geometrie des CzF4-Komplexes aufgelistet. Es fällt auf, dass diese kaum von der Zustandsart (siehe Abschnitt 2.1.1) abhängen. Vielmehr bestimmt der Diederwinkel (siehe Abschnitt 4.1) den Wert der ΔE_{S-T}. Für die co-planaren Strukturen werden Werte zwischen ca. 0,152 eV (T-LC-Geometrie) und ca. 0,189 eV (S-MLCT-Geometrie), während ΔE_{S-T} bei diagonalen Geometrien zwischen ca. 0,113 eV (T-LLCT-Geometrie) und 0,074 eV (T-MLCT-Geometrie) liegt. Die einzige orthogonale Struktur hat die geringsten ΔE_{S-T} mit ca. 0,035 eV (S-LLCT-Geometrie).

Tabelle 16: vertikale ΔE_{S-T} für die LLCT-Zustände beim CzF4-Komplex

Geometrie	Energie [eV]
GS (C)	0,163
GS (D)	0,111
S-LLCT (O)	0,035
T-LLCT (D)	0,113
S-MLCT (D)	0,079
S-MLCT (C)	0,189
T-MLCT (D)	0,074
T-LC (C)	0,152

In Tabelle 17 sind die adiabatischen ΔE_{S-T} für die LLCT Zustände an der angegebenen Geometrie des CzF4-Komplexes aufgelistet.

4.6.5 Energiedifferenz(S-T) Fazit

Abschließend lässt sich sagen, dass ein Zusammenhang zwischen dem Diederwinkel und der Höhe der vertikalen ΔE_{S-T} festgestellt werden konnte. Bei einer co-planaren Geo-

Tabelle 17: adiabatische ΔE_{S-T} für die LLCT-Zustände und die MLCT-Zustände beim CzF4-Komplex

Singulettgeometrie	Triplettgeometrie	Energie [eV]
LLCT (O)	LLCT (D)	0,062
MLCT (C)	MLCT (D)	0,288
MLCT (D)	MLCT (D)	0,354

metrie liegt dieser am höchsten, während die Werte hin zu einer orthogonalen geometrie abfallen. Dies stellt den entscheidenden Faktor in der Höhe der ΔE_{S-T} dar. Bei den adiabatischen Energien reihen sich die Übergänge von orthogonalen zu orthogonalen Geometrien in diese Beobachtung ein und besitzen einen ähnlichen Wert, wie die vertikale ΔE_{S-T} an der orthogonalen S-LLCT-Geometrie. Allgemein sind die adiabatischen ΔE_{S-T} zwischen den MLCT-Zuständen deutlich höher, als die adiabatischen ΔE_{S-T} zwischen den LLCT-Zuständen. Ein höheres ΔE_{S-T} führt zu einem niedrigeren Verhältnis der ISC zur rISC-Ratenkonstante (.d.h. mehr ISC bei weniger rISC), da somit weniger Moleküle in der Lage sind die Energiebarriere zwischen den beiden Zuständen zu überwinden.

4.7 Spektren

4.7.1 Absorptionsspektren

Ein Vergleich aller Absorptionsspektren befindet sich in Abbildung 67.

In Abbildung 34 ist das Absorptionsspektrum des Acridon-Komplexs abgebildet. Es sind drei klar voneinander getrennte Peaks mit einem Maximum von ca. 0,165 bei ca. 295 nm, ca. 0,185 bei ca. 360 nm und ca. 0,147 bei ca. 490 nm zu erkennen. Das globale Maximum stellt der Peak bei ca. 360 nm dar. Zusätzlich ist noch eine Schulter zwischen 420 nm und 440 nm zu sehen. Die gesamte Absorption findet in einem Bereich von ca. 270 nm bis ca. 570 nm statt und liegt damit größtenteils im sichtbarem und UV Bereich.

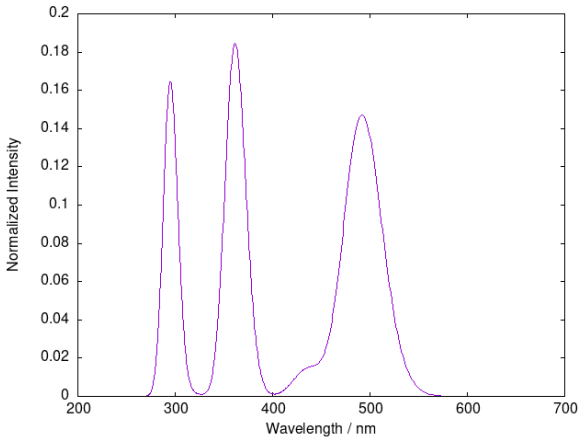

Abbildung 34: Absorptionsspektrum Singulett-Anregungen an der coplanaren Grundzustandsgeometrie des Acridon-Komplexs

In Abbildung 35 ist das Absorptionsspektrum des DMAC-Komplexs abgebildet. Es sind drei klar voneinander getrennte Peaks mit einem Maximum von ca. 0,175 bei ca. 310 nm, ca. 0,012 bei ca. 450 nm und ca. 0,167 bei ca. 665 nm zu erkennen. Das globale Maximum stellt der Peak bei ca. 310 nm dar. Die gesamte Absorption findet in einem Bereich von ca. 280 nm bis ca. 820 nm statt und liegt damit größtenteils im sichtbarem und UV Bereich.

Sowohl das Spektum für den Acridon-Komplex (Abbildung 34) als auch das Spektrum für den DMAC-Komplex (Abbildung 35) besitzen jeweils drei Peaks. Während der Peak in der Nähe von 300 nm sich bei beiden Graphen an einer ähnlichen Position befindet sind die beiden anderen Peaks beim DMAC-Komplex im Vergleich zum Acridon-Komplex rotverschoben. Auffällig ist außerdem, das der mittlere Peak beim DMAC-Komplex eine deutlich geringere Intensität aufweist als die benachbarten Peaks, während beim Acridon-Komplex alle Peaks ein ähnlich hohes Maximum besitzen.

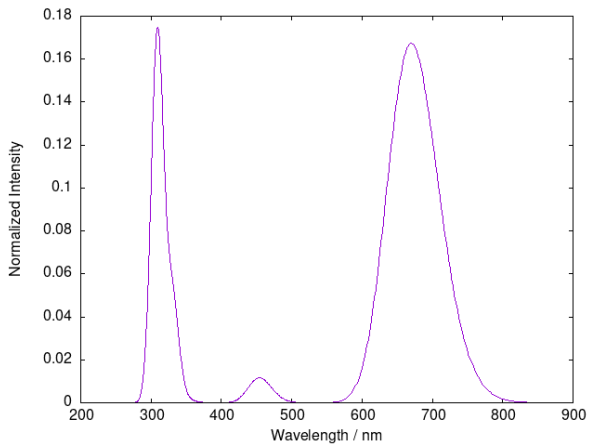

Abbildung 35: Absorptionsspektrum Singulett-Anregungen an der coplanaren Grundzustandsgeometrie des DMAC-Komplexs

In Abbildung 36 ist das Absorptionsspektrum des Cz-Komplexs abgebildet. Es sind zwei klar voneinander getrennte Peaks mit einem Maximum von ca. 0,100 bei ca. 300 nm und mit ca. 0,210 bei ca. 500 nm zu erkennen. Das globale Maximum stellt der Peak bei ca. 500 nm dar. Die gesamte Absorption findet in einem Bereich von ca. 260 nm bis ca. 580 nm statt und liegt damit größtenteils im sichtbarem und UV Bereich.

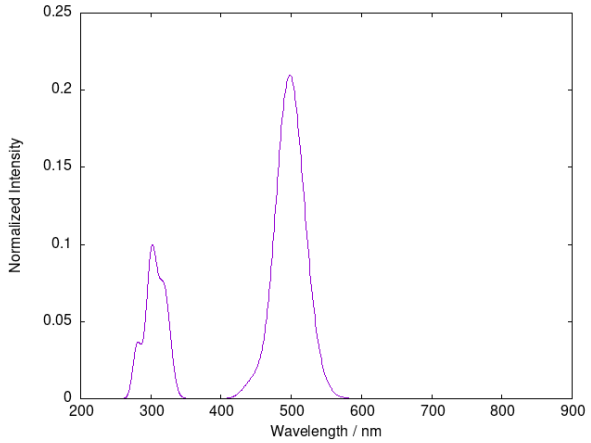

Abbildung 36: Absorptionsspektrum Singulett-Anregungen an der coplanaren Grundzustandsgeometrie des Cz-Komplexs

In Abbildung 37 ist das Absorptionsspektrum des CzF4-Komplexs abgebildet. Es sind drei Peaks zu erkennen. Die zwei Peaks bei höherer Energie überschneiden einander (ca. 0,074 bei ca. 295 nm und ca. 0,090 bei ca. 320 nm), während der Peak bei niedrigerer Energie (ca. 0,254 bei ca. 450 nm) klar getrennt ist. Das globale Maximum stellt der Peak bei ca. 450 nm dar. Die gesamte Absorption findet in einem Bereich von ca. 260 nm bis ca. 520 nm statt und liegt damit größtenteils im sichtbarem und UV Bereich.

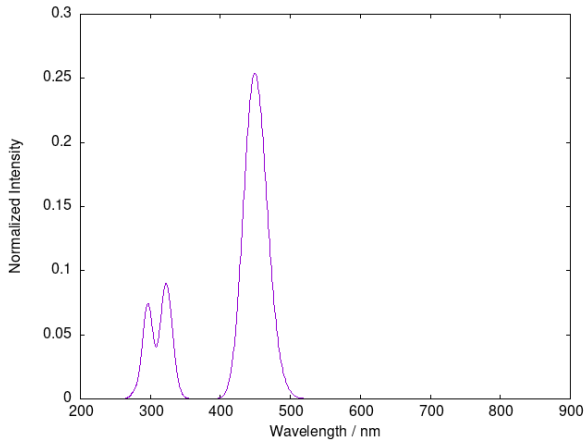

Abbildung 37: Absorptionsspektrum Singulett-Anregungen an der coplanaren Grundzustandsgeometrie des CzF4-Komplexs

Die Absorptionsspektren des Cz-Komplexes (Abbildung 36) und des CzF4-Komplexes ähneln sich qualitativ. Dies lässt sich auf die Ähnlichkeit der beiden Donorliganden (Cz-Ligand und CzF4-Ligand) zurückführen. Im Unterschied zum Cz-Komplex ist der Peak bei höherer Energie beim CzF4-Komplex in zwei nah beieinanderliegende unterteilt und der größte Peak blauverschoben.

Insgesamt ähneln sich die Absorptionsspektren aller hier behandelten Komplexe. Sie alle Absorbieren größtenteils im sichtbarem Bereich und haben einen deutlichen Peak in der Nähe von 300 nm. Das Fehlen des dritten Peaks bei dem Cz-Komplex und dem CzF4-Komplex deutet darauf hin, dass dieser vom Acridon-Liganden bzw. vom DMAC-Liganden stammt.

4.7.2 Emissionsspektren

Emissionsspektren für alle Moleküle aus allen Singulett und Triplett LLCT-Zuständen an den dafür optimierten Geometrien zu je einem coplanarem Grundzustand bei 77 K und 298 K wurden mit VIBES (siehe Abschnitt 3.5) mit der Methode ädiabatic carthesian" berechnet und enthalten in ihrer Bezeichnung nicht den Begriff "vertical hessian". Da diese meist sehr breit ausfielen und oft eine von 1 deutlich unterschiedliche Determinante der Duchinsky-Matrix (siehe Abschnitt 3.5) besitzen, wurden zusätzlich Rechnungen mit der vertical hessian Methode bei 77 K und 298 K durchgeführt. Diese enthalten den Begriff "vertical hessian" in der Abbildungsbeschreibung. In Abschnitt 4.7.3 befinden sich Vergleiche zwischen den Emissionsspektren aller hier behandelten Komplexe.

Emissionsspektren Acridon-Komplex

In Abbildung 38 ist das ohne vertical hessian berechnete Spektrum vom Acridon-Komplex bei 298 K zu sehen. Es ist ein sehr breiter Peak zu erkennen. Dies liegt daran, dass die Emission von einer orthogonalen zu einer co-planaren Struktur berechnet wurde, wodurch die Moden kaum überlappen, was zu einer kleinen Determinante der Duchinsky-Matrix und einem wenig aussagekräftigem Emissionsspektrum führt. Selbiges gilt für Abbildung 40.

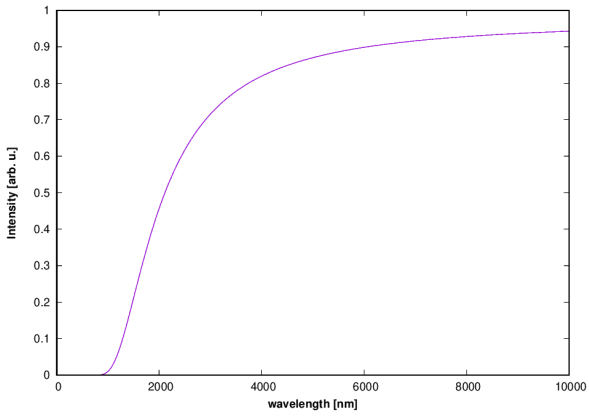

Abbildung 38: Fluoreszenz-Emissionsspektrum des Acridon-Komplexs vom orthogonalem S-LLCT zum co-planarem Grundzustand an den entsprechenden Geometrien bei 298 K

In Abbildung 39 ist das mit vertical hessian berechnete Spektrum vom Acridon-Komplex bei 298 K zu sehen. Es ist ein Peak mit einem Maximum bei ca. 695 nm zu erkennen. Die gesamte Emission findet in einem Bereich von ca. 560 nm bis ca. 1600 nm statt und liegt damit im sichtbarem und NIR- (Nahinfrarot) Bereich. Der Hauptteil der Emission ist rot.

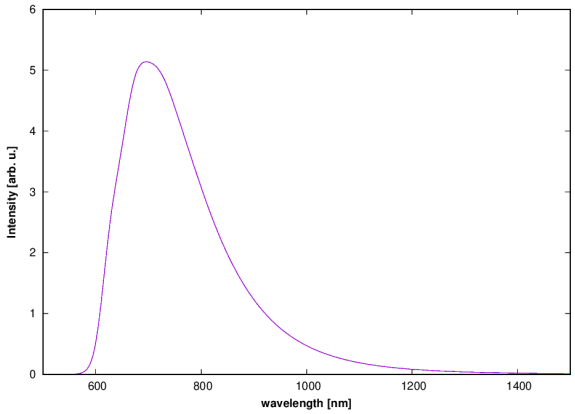

Abbildung 39: Fluoreszenz-Emissionsspektrum des Acridon-Komplexs über vertical hessian an der orthogonalen S-LLCT-Geometrie bei 298 K

In Abbildung 41 ist das mit vertical hessian berechnete Spektrum vom Acridon-Komplex bei 77 K zu sehen. Im Vergleich zum Emissionsspektrum bei 298 K in Abbil-

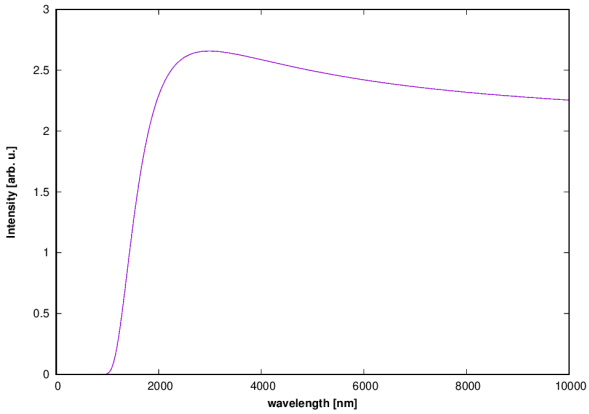

Abbildung 40: Fluoreszenz-Emissionsspektrum des Acridon-Komplexs vom orthogonalem S-LLCT zum co-planarem Grundzustand an den entsprechenden Geometrien bei 77 K

dung 39 spaltet der Peak auf. Das globale Maximum liegt bei ca. 670 nm. Die gesamte Emission findet in einem Bereich von ca. 600 nm bis ca. 1500 nm statt und liegt damit im sichtbarem und NIR- (Nahinfrarot) Bereich. Der Hauptteil der Emission ist rot.

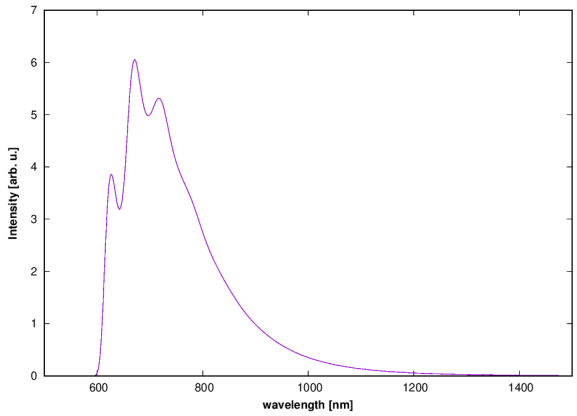

Abbildung 41: Fluoreszenz-Emissionsspektrum des Acridon-Komplexs über vertical hessian an der orthogonalen S-LLCT-Geometrie bei 77 K

In Abbildung 42 ist das ohne vertical hessian berechnete Spektrum vom Acridon-Komplex bei 298 K zu sehen. Es ist ein breiter Peak mit einem Maximum bei ca. 1100 nm zu erkennen. Da hier die Emission zwischen einem co-planarem Zustand und einem anderem co-planarem Zustand berechnet wurde ist die Determinante der Duchinsky-Matrix deutlich höher als bei den anderen Spektren ohne vertical hessian. Da es sich bei dem Emissionsspektrum in Abbildung 42 aber um Phosphoreszenz handelt, welche im Acridon-Komplex bei 298 K voraussichtlich nur eine Untergeordnete Rolle spielt, da ein TADF-Mechanismus erwartet wird spiegelt das Phosphoreszenzspektrum in Abbildung 42 nicht die echte Emission wieder.

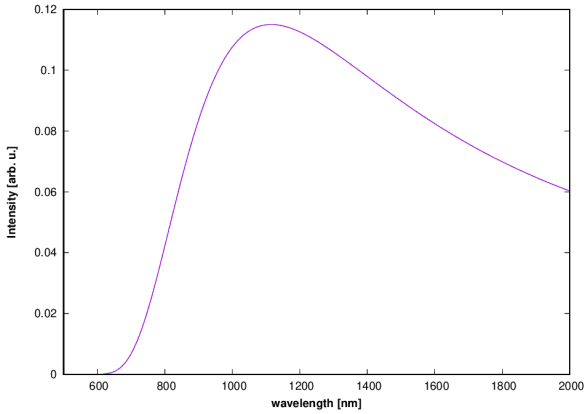

Abbildung 42: Phosphoreszenz-Emissionsspektrum des Acridon-Komplexs vom co-planarem T-LLCT zum co-planarem Grundzustand an den entsprechenden Geometrien bei 298 K

In Abbildung 43 ist das ohne vertical hessian berechnete Spektrum vom Acridon-Komplex bei 77 K zu sehen. Es ist ein Peak mit einem Maximum bei ca. 880 nm zu erkennen. Da hier die Emission zwischen einem co-planarem Zustand und einem anderem co-planarem Zustand berechnet wurde ist die Determinante der Duchinsky-Matrix deutlich höher als bei den anderen Spektren ohne vertical hessian. Für die Emission bei 77 K wird ein signifikanter Anteil an Phosphoreszenz erwartet, weswegen das Phosphoreszenzspektrum in Abbildung 43 als Näherung für die Emission des Acridon-Komplexs bei 77 K angenommen werden kann. Die Emission liegt ausschließlich im Infrarotbereich.

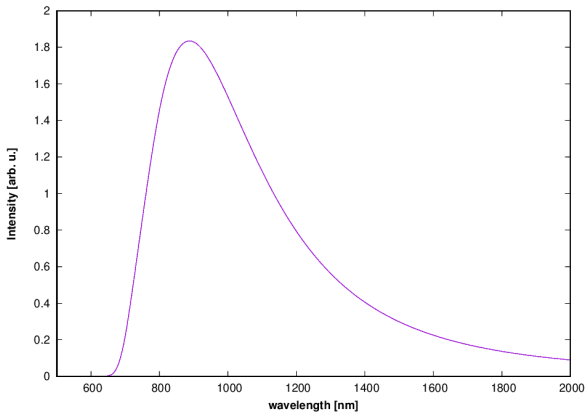

Abbildung 43: Phosphoreszenz-Emissionsspektrum des Acridon-Komplexs vom co-planarem T-LLCT zum co-planarem Grundzustand an den entsprechenden Geometrien bei 77 K

Emissionsspektren DMAC-Komplex

In Abbildung 44 ist das ohne vertical hessian berechnete Spektrum vom Acridon-Komplex bei 298 K zu sehen. Es ist ein sehr breiter Peak zu erkennen. Dies liegt

daran dass die Emission von einer orthogonalen zu einer co-planaren Struktur berechnet wurde, wodurch die Moden kaum überlappen, was zu einer kleinen Determinante der Duchinsky-Matrix und einem wenig aussagekräftigem Emissionsspektrum führt. Selbiges gilt für Abbildung 46.

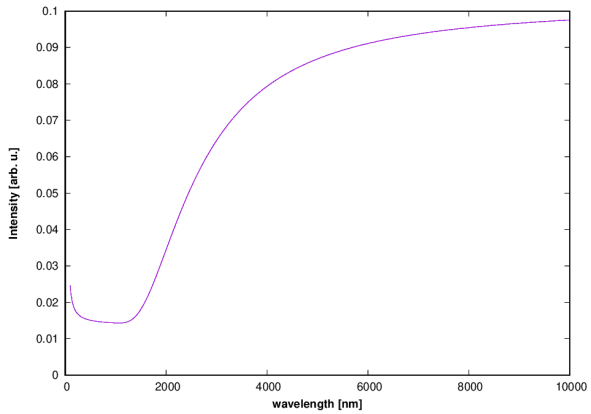

Abbildung 44: Fluoreszenz-Emissionsspektrum des DMAC-Komplexs vom orthogonalem S-LLCT zum co-planarem Grundzustand an den entsprechenden Geometrien bei 298 K

In Abbildung 45 ist das mit vertical hessian berechnete Spektrum vom DMAC-Komplex bei 298 K zu sehen. Es ist ein Peak mit einem Maximum bei ca. 1125 nm zu erkennen. Die gesamte Emission findet in einem Bereich von ca. 800 nm bis ca. 4500 nm statt und liegt damit vollständig im NIR- (Nahinfrarot) und MIR- (mittleres Infrarot) Bereich. Die Emission ist für das menschliche Auge nicht sichtbar.

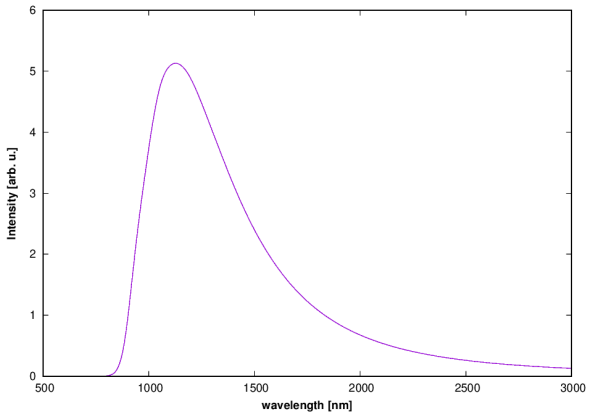

Abbildung 45: Fluoreszenz-Emissionsspektrum des DMAC-Komplexs über vertical hessian an der orthogonalen S-LLCT-Geometrie bei 298 K

In Abbildung 47 ist das mit vertical hessian berechnete Spektrum vom Acridon-Komplex bei 77 K zu sehen. Im Vergleich zum Emissionsspektrum bei 298 K in Abbildung 45 spaltet der Peak auf. Das globale Maximum liegt bei ca. 1050 nm. Die gesamte Emission findet in einem Bereich von ca. 870 nm bis ca. 4000 nm statt und liegt damit

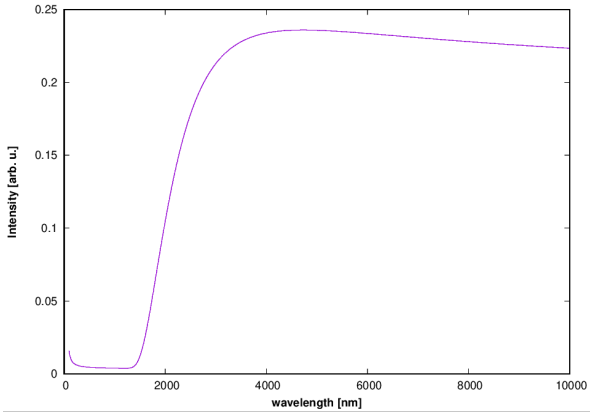

Abbildung 46: Fluoreszenz-Emissionsspektrum des DMAC-Komplexs vom orthogonalem S-LLCT zum co-planarem Grundzustand an den entsprechenden Geometrien bei 77 K

vollständig im NIR- (Nahinfrarot) und MIR- (mittleres Infrarot) Bereich. Die Emission ist für das menschliche Auge nicht sichtbar.

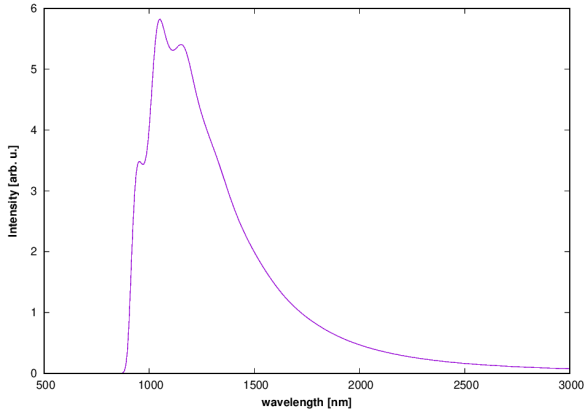

Abbildung 47: Fluoreszenz-Emissionsspektrum des DMAC-Komplexs über vertical hessian an der orthogonalen S-LLCT-Geometrie bei 77 K

Emissionsspektren Cz-Komplex

In Abbildung 48 ist das ohne vertical hessian berechnete Spektrum vom Acridon-Komplex bei 298 K zu sehen. Es ist ein sehr breiter Peak zu erkennen. Dies liegt daran dass die Emission von einer orthogonalen zu einer co-planaren Struktur berechnet wurde, wodurch die Moden kaum überlappen, was zu einer kleinen Determinante der Duchinsky-Matrix und einem wenig aussagekräftigem Emissionsspektrum führt. Selbiges gilt für Abbildung 50.

In Abbildung 49 ist das mit vertical hessian berechnete Spektrum vom Cz-Komplex bei 298 K zu sehen. Es ist ein Peak mit einem Maximum bei ca. 755 nm zu erkennen. Die gesamte Emission findet in einem Bereich von ca. 580 nm bis ca. 2000 nm statt und

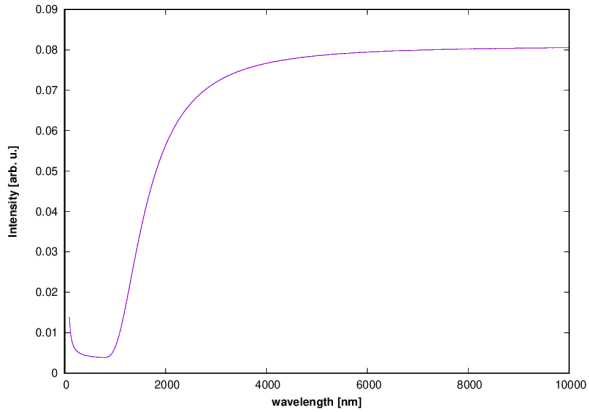

Abbildung 48: Fluoreszenz-Emissionsspektrum des Cz-Komplexs vom orthogonalem S-LLCT zum co-planarem Grundzustand an den entsprechenden Geometrien bei 298 K

liegt damit im sichtbarem und NIR- (Nahinfrarot) Bereich. Ein Großteil der Emission befindet sich im nicht sichtbarem Bereich während das Maximum gerade noch im roten Bereich liegt.

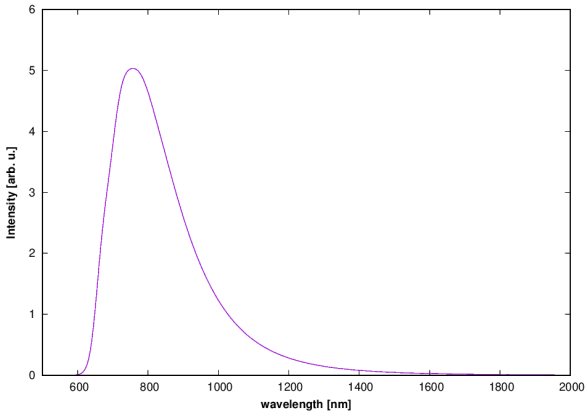

Abbildung 49: Fluoreszenz-Emissionsspektrum des Cz-Komplexs über vertical hessian an der orthogonalen S-LLCT-Geometrie bei 298 K

In Abbildung 51 ist das mit vertical hessian berechnete Spektrum vom Acridon-Komplex bei 77 K zu sehen. Im Vergleich zum Emissionsspektrum bei 298 K in Abbildung 49 spaltet der Peak auf. Das globale Maximum liegt bei ca. 720 nm. Die gesamte Emission findet in einem Bereich von ca. 630 nm bis ca. 1900 nm statt und liegt damit im sichtbarem und NIR- (Nahinfrarot) Bereich. Ein Großteil der Emission befindet sich im nicht sichtbarem Bereich während das Maximum gerade noch im roten Bereich liegt.

Emissionsspektren CzF4-Komplex

In Abbildung 52 ist das ohne vertical hessian berechnete Spektrum vom CzF4-Komplex bei 298 K zu sehen. Es ist ein sehr breiter Peak zu erkennen. Dies liegt

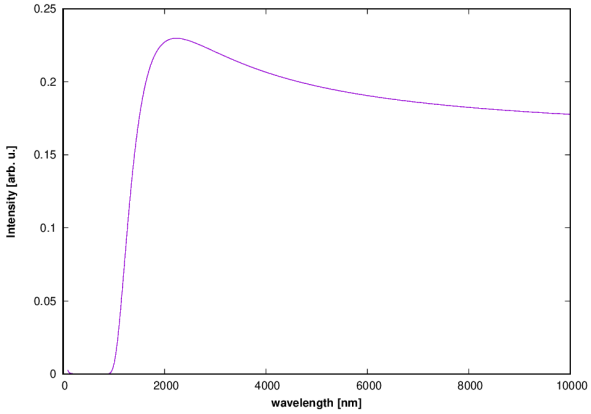

Abbildung 50: Fluoreszenz-Emissionsspektrum des Cz-Komplexs vom orthogonalem S-LLCT zum co-planarem Grundzustand an den entsprechenden Geometrien bei 77 K

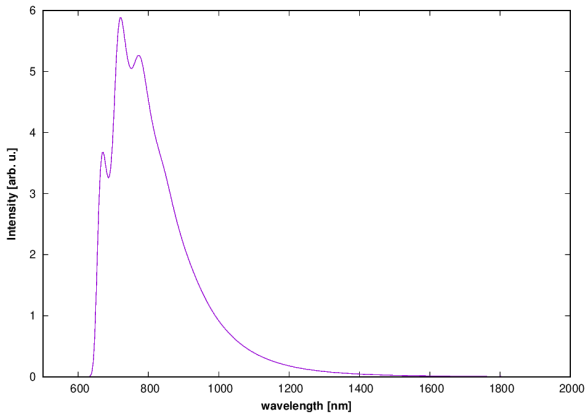

Abbildung 51: Fluoreszenz-Emissionsspektrum des Cz-Komplexs über vertical hessian an der orthogonalen S-LLCT-Geometrie bei 77 K

daran dass die Emission von einer orthogonalen zu einer co-planaren Struktur berechnet wurde, wodurch die Moden kaum überlappen, was zu einer kleinen Determinante der Duchinsky-Matrix und einem wenig aussagekräftigem Emissionsspektrum führt. Selbiges gilt für Abbildung 54.

In Abbildung 39 ist das mit vertical hessian berechnete Spektrum vom CzF4-Komplex bei 298 K zu sehen. Es ist ein Peak mit einem Maximum bei ca. 665 nm zu erkennen. Die gesamte Emission findet in einem Bereich von ca. 520 nm bis ca. 1500 nm statt und liegt damit größtenteils im sichtbarem und NIR- (Nahinfrarot) Bereich. Der Hauptteil der Emission ist rot.

In Abbildung 41 ist das mit vertical hessian berechnete Spektrum vom CzF4-Komplex bei 77 K zu sehen. Im Vergleich zum Emissionsspektrum bei 298 K in Abbildung 39 spaltet der Peak auf. Das globale Maximum liegt bei ca. 655 nm. Die gesamte Emission findet in einem Bereich von ca. 540 nm bis ca. 1400 nm statt und liegt damit im

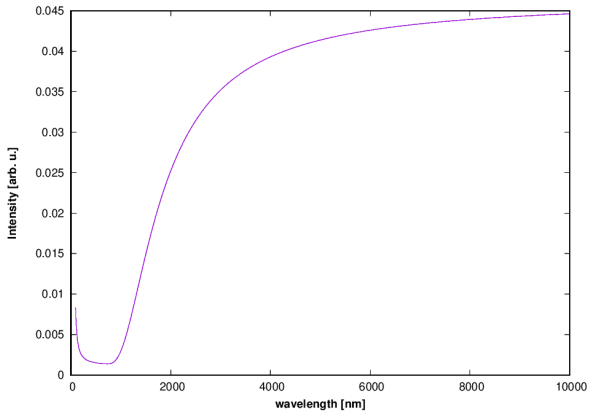

Abbildung 52: Fluoreszenz-Emissionsspektrum des CzF4-Komplexs vom orthogonalem S-LLCT zum co-planarem Grundzustand an den entsprechenden Geometrien bei 298 K

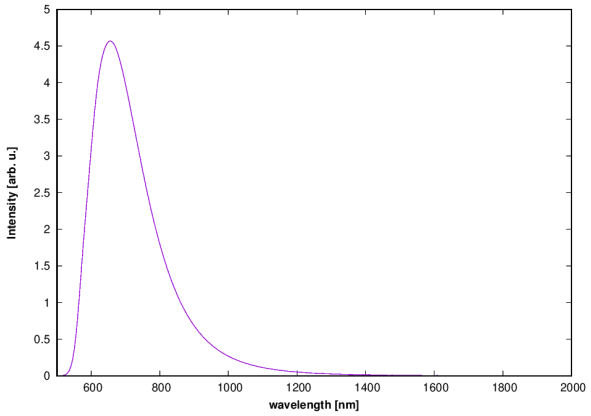

Abbildung 53: Fluoreszenz-Emissionsspektrum des CzF4-Komplexs über vertical hessian an der orthogonalen S-LLCT-Geometrie bei 298 K

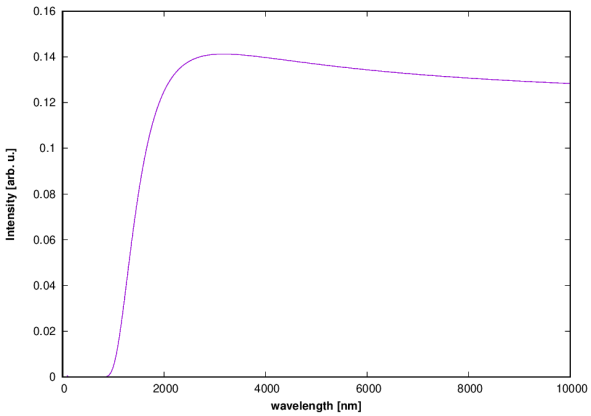

Abbildung 54: Fluoreszenz-Emissionsspektrum des CzF4-Komplexs vom orthogonalem S-LLCT zum co-planarem Grundzustand an den entsprechenden Geometrien bei 77 K

sichtbarem und NIR- (Nahinfrarot) Bereich. Der Hauptteil der Emission ist rot.

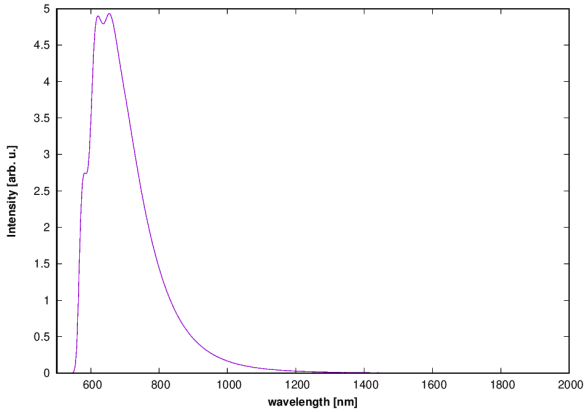

Abbildung 55: Fluoreszenz-Emissionsspektrum des CzF4-Komplexs über vertical hessian an der orthogonalen S-LLCT-Geometrie bei 77 K

Da für den CzF4-Komplex sowohl die Geometrie für einen diagonaler Grundzustand als auch für einen diagonaler T-LLCT-Zustand optimiert werden konnten, wurde analog zu den Rechnungen beim Acridon-Komplex versucht Emissionsspektren ohne vertical hessian für diese zu berechnen. Da die eine Geometrie jedoch eine Rotation des Diederwinkels (siehe Abbildung 19) im Uhrzeigersinn und die andere eine Rotation gegen den Uhrzeigersinn darstellt sind die beiden Ausrichtungen der Komplexe trotz gleicher Benennung unterschiedlich, was zu einer kleinen Determinante der Duchinsky-Matrix und damit zu sehr breiten Spektren führt. Da diese Spektren Phosphoreszenz beschreiben und davon ausgegangen werden kann, dass diese für die tatsächliche Emission kaum eine Rolle spielt (siehe Abschnitt 4.12) sind diese Spektren hier nicht aufgelistet.

4.7.3 Vergleich Emissionsspektren

In Abbildung 56 sind alle Fluoreszenz-Emissionsspektren die über vertical hessian bei 298 K berechnet wurden in einem Graph dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die allgemeine Form (schneller Anstieg zum Maximum und danach langsameres Abfallen) gleich ist. Außerdem fällt auf, dass je höher die Wellenlänge des Maximums liegt (und damit je geringer die Energie der Emission ist), desto breiter ist das Spektrum. Beides könnte dadurch erklärt werden, dass bei geringerer Energie der Emissionder relative Einfluss von Schwingungszuständen steigt.

Alle Spektren liegen ausschließlich im roten und infraroten Bereich.

In Abbildung 57 sind alle Fluoreszenz-Emissionsspektren die über vertical hessian bei 77 K berechnet wurden in einem Graph dargestellt. Analog zu Abbildung 56 ist hier zu erkennen, dass die allgemeine Form (schneller Anstieg zum Maximum und danach langsameres Abfallen, sowie der aufgespaltene Peak) gleich ist. Außerdem fällt auf, dass je höher die Wellenlänge des Maximums liegt (und damit je geringer die Energie der

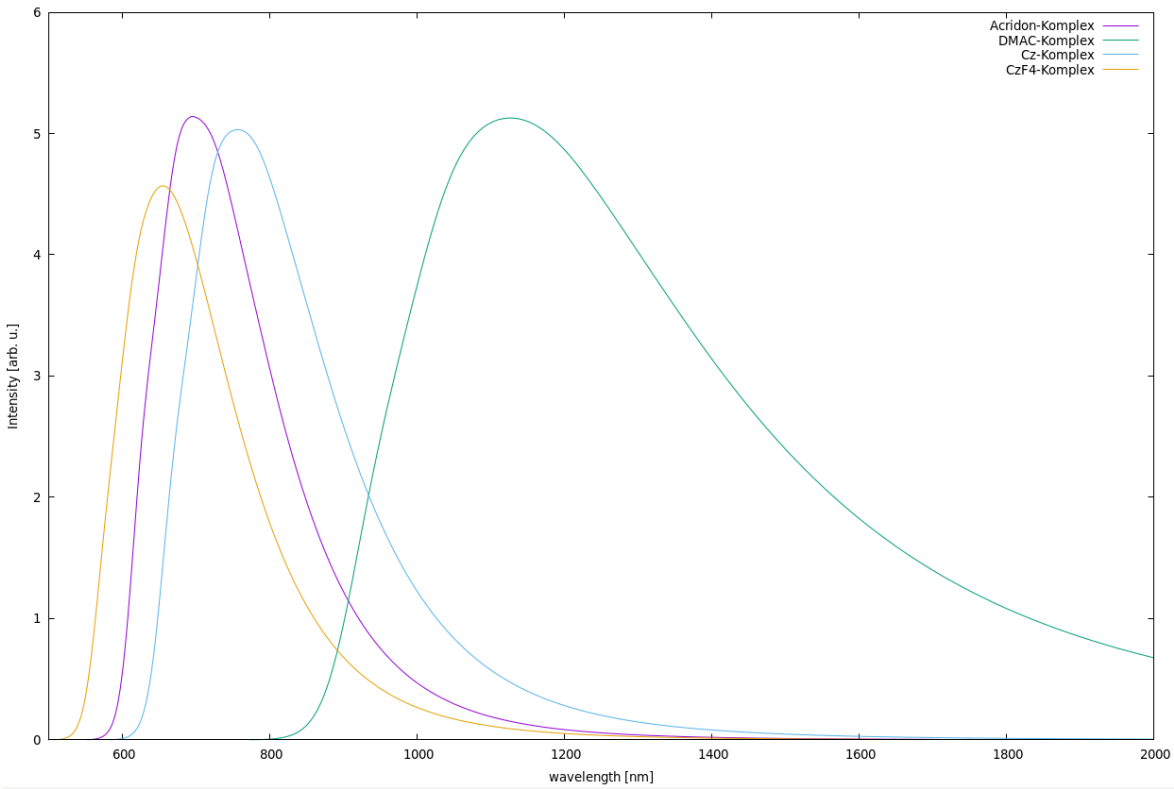

Abbildung 56: Vergleich der Fluoreszenz-Emissionsspektren aller Komplexe bei 298 K

Emission ist), desto breiter ist das Spektrum. Beides könnte dadurch erklärt werden, dass bei geringerer Energie der Emissionder relative Einfluss von Schwingungszuständen steigt. Auch die Aufspaltung des Peaks lässt sich über den Einfluss von Schwingungen erklären. Bei 77 K ist jedoch eine vorwiegende Emission aus dem T-LLCT-Zustand und damit Phosphoreszenz zu erwarten (siehe Abschnitt 4.13), weswegen die Spektren in Abbildung 57 nicht das Emissionsspektrum der behandelten Komplexe bei 77 K widerspiegeln.

4.7.4 Fazit

Es konnten Absorption und Fluoreszenz-Emissionsspektren für alle Komplexe, sowie Phosphoreszenz-Emissionsspektren für den Acridon-Komplex erstellt werden. Während die Absorption vorwiegend im sichtbarem und UV-Bereich liegt, geschieht die Emission im roten oder IR-Bereich. Für eine konkrete Vorhersage der Emission müssen noch die Ratenkonstanten (siehe Abschnitt 4.12) betrachtet werden.

4.8 Acridon-Komplex

Neben der coplanaren Grundzustandsgeometrie konnten je ein coplanarer T-LLCT, S-MLCT, T-MLCT und S-LC gefunden werden. Außerdem wurden für den MLCT je

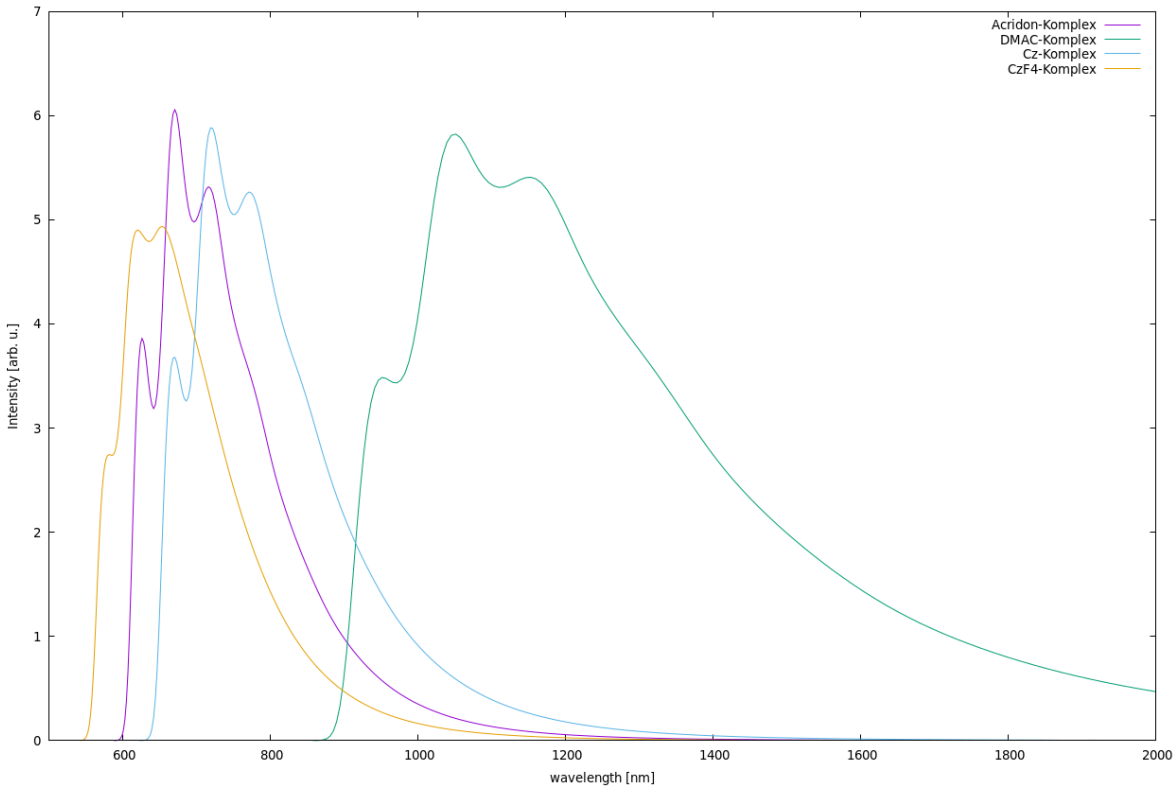

Abbildung 57: Vergleich der Fluoreszenz-Emissionsspektren aller Komplexe bei 77 K

eine diagonale Geometrie für Singulett und Triplett, sowie eine orthogonale S-LLCT-Geometrie berechnet. In Abbildung 58 sind je der tiefliegendste LLCT, MLCT und LC für Triplett und Singulett, sowie der Grundzustand für jede oben aufgelistete Geometrie abgebildet. Die Linien sollen das Auge führen. Alle Energien sind relativ zur Grundzustandsenergie der Grundzustandsgeometrie angegeben. Die energetische Reihenfolge der Zustände in ansteigender Reihenfolge ist bei allen Geometrien außer der Grundzustands- und der LC-Geometrie: GS, T-LLCT, S-LLCT, T-MLCT, S-MLCT, T-LC und S-LC. An der Grundzustandsgeometrie ist die Reihenfolge: GS, T-LLCT, S-LLCT, T-MLCT, T-LC, S-MLCT und S-LC. Dabei liegen vor allem der S-LLCT und der T-MLCT sehr nahe beeinander. An der S-LC-Geometrie ist die Reihenfolge: GS, T-LLCT, S-LLCT, T-LC, T-MLCT, S-MLCT und S-LC. Dabei liegen vor allem der T-LC, T-MLCT sehr nahe beeinander und in der Nähe der beiden LLCT-Zustände. Hier sind die einzelnen Übergangsarten nicht energetisch gut voneinander getrennt und es ist zu erwarten, dass bei der Emission mehr elektronisch angeregte Zustände als die LLCT-Zustände eine Rolle spielen. An den coplanaren Singulett und Triplett MLCT-Geometrien sind alle Zustände, im Vergleich zu den Zuständen an den diagonalen MLCT-Geometrien, abgesenkt.

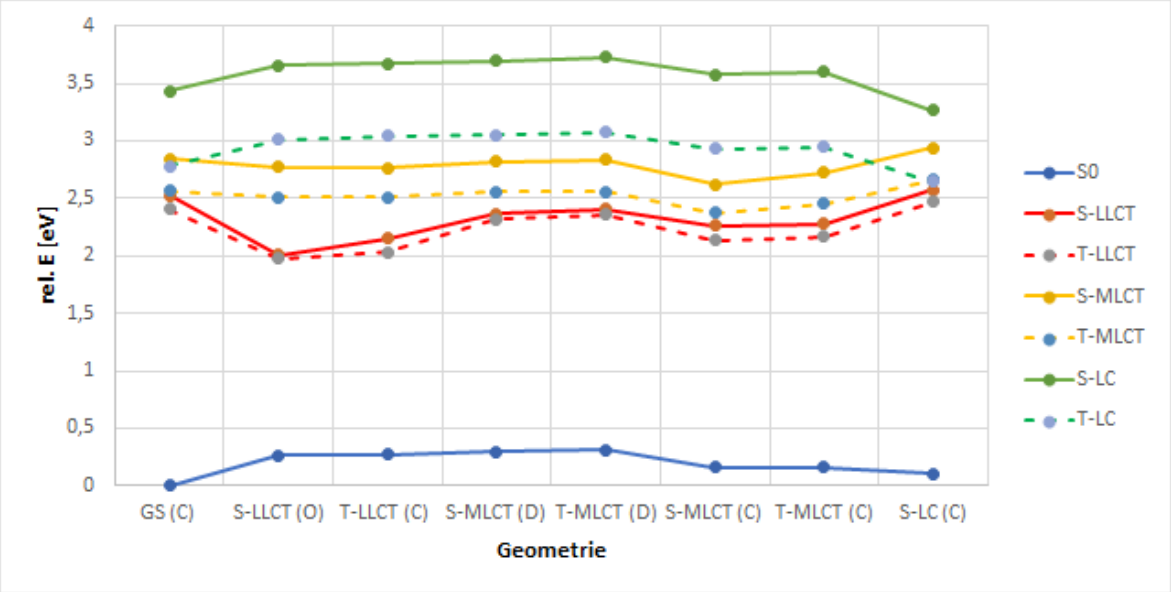

Abbildung 58: Zustandsenergie an den verschiedenen Geometrien für den Acridon-Komplex

4.9 DMAC-Komplex

Neben der co-planaren Grundzustandsgeometrie konnte für Singulett und Triplett je eine orthogonale LLCT-Geometrie und eine orthogonale MLCT-Geometrie optimiert werden. Zusätzlich wurde eine coplanare Triplett-LLCT-Geometrie gefunden. In Abbildung 59 sind je der tiefliegendste LLCT, MLCT und LC für Triplett und Singulett, sowie der Grundzustand für jede oben aufgelistete Geometrie abgebildet. Die Linien sollen das Auge führen. Alle Energien sind relativ zur Grundzustandsenergie der Grundzustandsgeometrie angegeben. Im Diagramm ist eine klare energetische Trennung der LLCT, MLCT und LC Zustände voneinander zu sehen. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass es ausreicht für die Emission nur die LLCT-Zustände und den Grundzustand zu betrachten. Die unterschiedlichen Diederwinkel (siehe Abbildung 19) für die T-LLCT-Geometrien äußern sich in einer leichten Erhöhung der S-LC und S-LLCT Energien. An der Reihenfolge der Zustände ändert sich jedoch nichts.

4.10 Cz-Komplex

Neben der coplanaren Grundzustandsgeometrie konnte auch ein coplanarer T-LLCT, sowie je ein orthogonaler S-LLCT, T-LLCT, S-MLCT und T-MLCT gefunden werden. In Abbildung 60 sind je der tiefliegendste LLCT, MLCT und LC für Triplett und Singulett, sowie der Grundzustand für jede oben aufgelistete Geometrie abgebildet. Die Linien sollen das Auge führen. Alle Energien sind relativ zur Grundzustandsenergie der Grundzustandsgeometrie angegeben. Die energetische Reihenfolge der Zustände in ansteigender Reihenfolge ist bei allen Geometrien außer der Grundzustandsgeometrie:

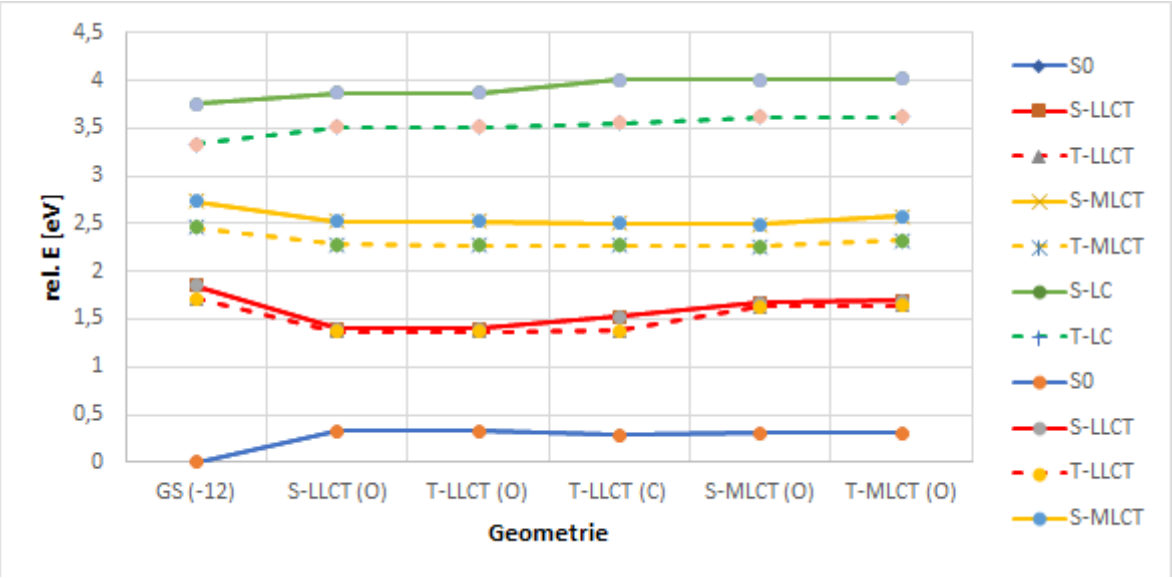

Abbildung 59: Zustandsenergie an den verschiedenen Geometrien für den DMAC-Komplex

GS, T-LLCT, S-LLCT, T-MLCT, S-MLCT, T-LC und S-LC. An der Grundzustandsgeometrie ist die Reihenfolge: GS, T-LLCT, T-MLCT, S-LLCT, S-MLCT, T-LC und S-LC. Dabei liegen vor allem der S-LLCT und der T-MLCT sehr nahe beeinander. Dies könnte dazu führen, dass der T-MLCT bei der Emission eine Rolle spielt. An der coplanaren T-LLCT-Geometrie liegen der S-LLCT und der S-LC höher als bei der orthogonalem T-LLCT-Geometrie, während die MLCT-Zustände leicht tiefer liegen.

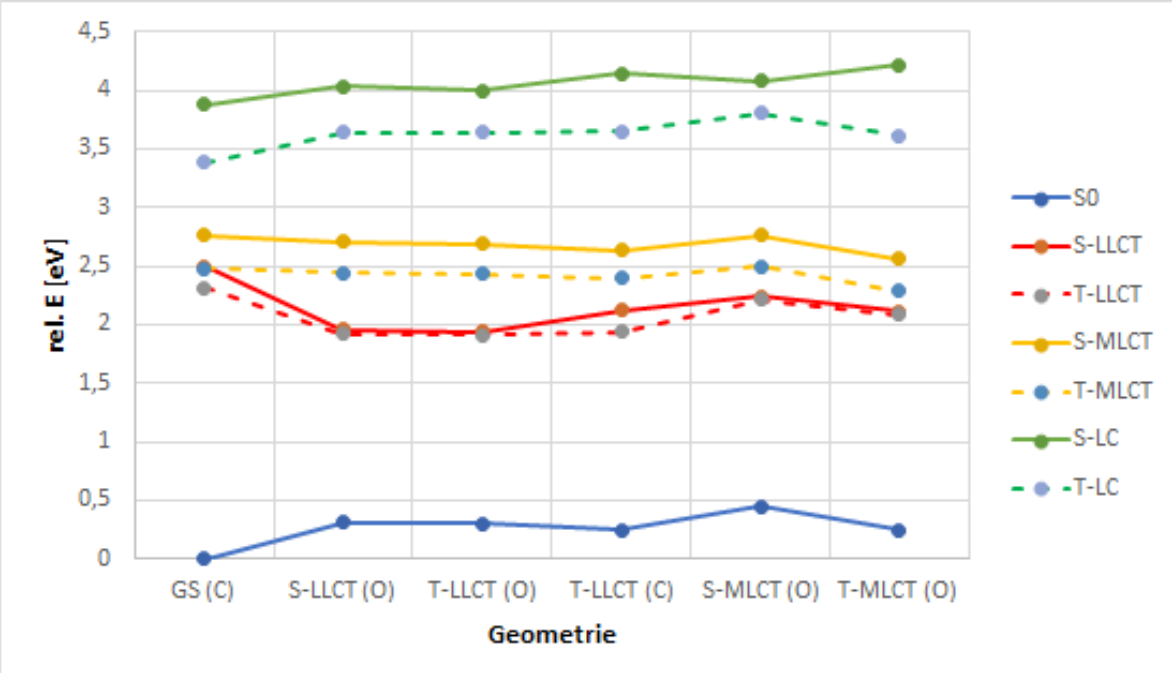

Abbildung 60: Zustandsenergie an den verschiedenen Geometrien für den Cz-Komplex

4.11 CzF4-Komplex

Neben der coplanaren Grundzustandsgeometrie konnte auch ein coplanarer S-MLCT und ein coplanarer T-LC, sowie je ein diagonaler T-LLCT, T-MLCT und S-MLCT gefunden werden. Zusätzlich wurde noch ein orthogonaler S-LLCT berechnet In Abbildung 61 sind je der tiefliegendste LLCT, MLCT und LC für Triplett und Singulett, sowie der Grundzustand für jede oben aufgelistete Geometrie abgebildet. Die Linien sollen das Auge führen. Alle Energien sind relativ zur Grundzustandsenergie der Grundzustandsgeometrie angegeben. Die energetische Reihenfolge ist bei den meisten Geometrien unterschiedlich:
GS, T-MLCT (D) und T-LC (C): GS, T-MLCT, T-LLCT, S-LLCT, S-MLCT, T-LC und S-LC
S-LLCT (O) und T-LLCT (D): GS, T-LLCT, S-LLCT, T-MLCT, S-MLCT, T-LC und S-LC
S-MLCT (C): GS, T-MLCT, T-LLCT, S-MLCT, S-LLCT, T-LC und S-LC
S-MLCT(D): GS, T-LLCT, T-MLCT, S-LLCT, S-MLCT, T-LC und S-LC
Ein Zusammenhang zwischen dem Diederwinkel und der Reihenfolge und der energetischen Lage der Zustände konnte hier nicht festgestellt werden. Es ist anzunehmen, dass bei einer Emission viele Zustände (insbesondere LLCT und MLCT) beteiligt sind, da viele Zustände in einer energetischen Nähe voneinander liegen.

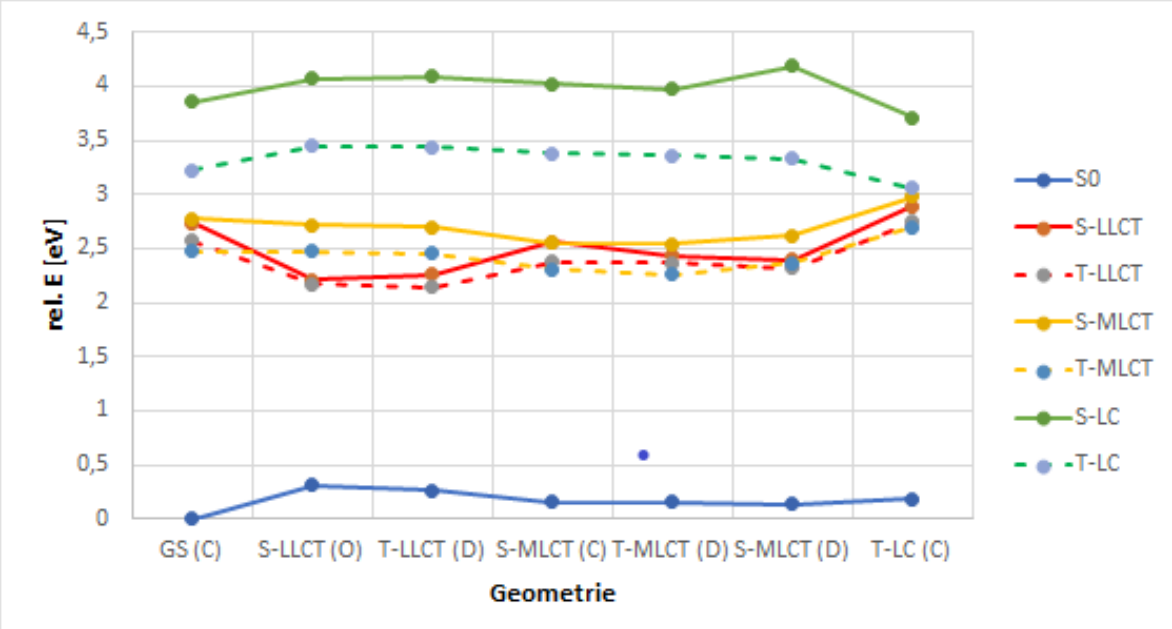

Abbildung 61: Zustandsenergie an den verschiedenen Geometrien für den CzF4-Komplex

4.12 Ratenkonstanten

Die ISC (inter system crossing) und rISC (reverse inter system crossing) Raten werden aus den mit Vibes (siehe Abschnitt 3.5) berechneten Ratenkonstanten und den mit SPOCK (siehe Abschnitt 3.4) berechneten Matrixelementen (ME) mit Gleichung 64 für ISC und Gleichung 65 für rISC ermittelt.

$$Ratenkonstante(ISC) = Rate(Vibes) * ME^2 \tag{64}$$

$$Ratenkonstante(rISC) = \frac{Rate(Vibes) * ME^2}{3} \tag{65}$$

Dabei wird das dafür benötigte Quadrat der Matrixelemente (ME) über Gleichung 66 berechnet.

$$ME^2 = ME(x)^2 + ME(y)^2 + ME(z)^2 \tag{66}$$

Die Lebensdauern ergeben sich aus Gleichung 67.

$$Lebensdauer = \frac{1}{Ratenkonstante} \tag{67}$$

Tabelle 18: Matrixelemente für Ratenkonstanten

Komplex	Übergang	ME(x)	ME(y)	ME(z)	ME^2
DMAC	ISC	-0,01671	0,00850	-0,15098	0,02315
DMAC	rISC	-0,28153	-0,98528	0,09707	1,05946
Cz	ISC	-0,84003	0,18776	1,81024	4,01787
Cz	rISC	-2,46718	-3,82562	2,03134	24,84869

Die Matrixelemente aus Tabelle 18 wurden für die Berechnung der Ratenkonstanten in Tabelle 19 verwendet. Die Lebensdauern ergeben sich nach Gleichung 67 aus dem Kehrwert der Raten. Die Ratenkonstanten wurden für 77 K und 298 K berechnet. Da nur beim DMAC-Komplex und beim Cz-Komplex der S-LLCT und der T-LLCT die gleiche Ausrichtung gemäß Abbildung 19 besitzen (orthogonal) konnten nur für diese beiden Komplexe ISC- und rISC-Raten bestimmt werden. Diese sind in Tabelle 19 aufgelistet. Es wurden sowohl Rechnungen in kartesischen (C) als auch in internen (I) Koordinaten durchgeführt. Da die Determinante der Duchinsky-Matrix (siehe Abschnitt 3.5) bei den kartesischen Koordinaten größer war als den den internen Koordinaten werden nur diese diskutiert. Sie sind der Vollständigkeit halber aber trotzdem mit angegeben.

In Tabelle 19 sind bei dem DMAC-Komplex sowohl die ISC- als auch die rISC-Ratenkonstanten bei 77 K kleiner als bei 298 K. Außerdem sind für den DMAC-Komplex die ISC-Ratenkonstanten größer als die rISC-Ratenkonstanten. Die größte

Tabelle 19: ISC- und rISC- Ratenkonstanten und Lebensdauern

Komplex	Übergang	Temp [K]	VIBES [1/s]	Ratenkonstante [1/s]	Lebensdauer [s]
DMAC (C)	ISC	77	4,66E+08	1,08E+07	9,26E-08
DMAC (I)	ISC	77	6,51E+08	1,51E+07	6,63E-08
DMAC (C)	ISC	298	6,60E+08	1,53E+07	6,55E-08
DMAC (I)	ISC	298	4,28E+08	9,91E+06	1,01E-07
DMAC (C)	rISC	77	5,60E+05	1,98E+05	5,06E-06
DMAC (I)	rISC	77	1,18E+06	4,17E+05	2,40E-06
DMAC (C)	rISC	298	3,64E+07	1,29E+07	7,78E-08
DMAC (I)	rISC	298	3,27E+07	1,15E+07	8,66E-08
Cz (C)	ISC	77	2,37E+08	9,51E+08	1,05E-09
Cz (I)	ISC	77	1,08E+09	4,35E+09	2,30E-10
Cz (C)	ISC	298	1,74E+08	6,99E+08	1,43E-09
Cz (I)	ISC	298	4,28E+08	1,72E+09	5,82E-10
Cz (C)	rISC	77	7,98E+05	6,61E+06	1,51E-07
Cz (I)	rISC	77	8,42E+05	6,98E+06	1,43E-07
Cz (C)	rISC	298	4,85E+07	4,02E+08	2,49E-09
Cz (I)	rISC	298	2,55E+07	2,11E+08	4,74E-09

Ratenkonstante hat der DMAC-Komplex mit ca. $6,60 * 10^8$ pro Sekunde für den ISC bei 298 K. Die kleinste Ratenkonstante hat der DMAC-Komplex mit ca. $5,60 * 10^5$ pro Sekunde für den rISC bei 77 K. Für den Cz-Komplex ist die Ratenkonstante für den ISC bei 298 K kleiner als die für 77K, während der umgekehrte Zusammenhang beim rISC zu beobachten ist. Wie auch beim DMAC-Komplex sind beim Cz-Komplex die ISC-Ratenkonstanten größer als die rISC-Ratenkonstanten. Die größte Ratenkonstante hat der Cz-Komplex mit ca. $2,37 * 10^8$ pro Sekunde für den ISC bei 77 K. Die kleinste Ratenkonstante hat der Cz-Komplex mit ca. $7,98 * 10^5$ pro Sekunde für den rISC bei 77 K. Im Vergleich zu den Emissionen (siehe Tabelle 20 und Tabelle 21) sind die meisten ISC- und rISC-Ratenkonstanten deutlich größer. Nur die Ratenkonstanten für den rISC bei 77 K sind für beide Komplexe etwas kleiner als die Fluoreszenzraten. Für die Lebensdauern ergeben sich die genau entgegengesetzten Zusammenhänge, wie für die Raten, weswegen diese nicht diskutiert werden.

In Tabelle 20 sind die Fluoreszenzraten aller Komplexe aus dem orthogonalem S-LLCT-Zustand an der S-LLCT-Geometrie aufgelistet. Die Raten wurden über DFT/M-RCI (siehe Abschnitt 2.3) ermittelt. Die Lebensdauern ergeben sich nach Gleichung 67 aus dem Kehrwert der Fluoreszenzrate.

Die Fluoreszenzraten und damit auch die Lebensdauern in Tabelle 20 liegen ausgehend von einer orthogonalen Geometrie in der gleichen Größenordnung, wie die Phosphoreszenzraten in Tabelle 21. Sie reichen von ca. $2,43 * 10^2$ pro Sekunde für den orthogonalen Acridon-Komplex bis $7,16 * 10^3$ pro Sekunde für den orthogonalen CzF4-Komplex. Die Fluoreszenzraten ausgehend von einer co-planaren oder diagonalen Aus-

Tabelle 20: Fluoreszenzraten ausgehend vom S-LLCT an der orthogonalen S-LLCT Geometrie (bzw. T-LLCT (Ausrichtung) Geometrie) für alle Komplexe

Komplex	Ratenkonstante [1/s]	Lebensdauer [s]
Acridon (O)	2,20E+03	4,55E-04
DMAC (O)	2,43E+02	4,11E-03
Cz (O)	4,21E+02	2,38E-03
CzF4 (O)	7,16E+03	1,40E-04
Acridon (C) Triplett	2,25E+07	4,44E-08
DMAC (C) Triplett	1,28E+07	7,79E-08
Cz (C) Triplett	3,38E+07	2,96E-08
Cz F4 (D) Triplett	2,28E+07	4,38E-08

richtung konnten nur an der T-LLCT-Geometrie der entsprechenden Komplexe (in der Tabelle gekennzeichnet durch den Begriff "Triplett") angegeben werden, da keine coplanarer S-LLCT-Geometrie optimiert werden konnte. Die Triplett-LLCT-Geometrie gibt hier aber eine ausreichend gute Näherung ab. An den Geometrien dieser Ausrichtung sind die Fluoreszenzraten deutlich höher und unterscheiden sich kaum zwischen den Komplexen. Die höchste Fluoreszenzrate (und damit die niedrigste Lebensdauer) hat der Cz-Komplex mit ca. $3,38 * 10^7$ pro Sekunde und die niedrigste Rate (und damit die höchste Lebensdauer) hat der DMAC-Komplex mit ca. $1,28 * 10^7$ pro Sekunde. Somit ist die höchste Rate nur um ca. den Faktor 2,6 höher als die kleinste. Selbiges gilt für die Lebensdauer.

In Tabelle 21 sind die gemittelten Phosphoreszenzraten aller Komplexe aus dem unter Komplex (Ausrichtung) aufgelistetem Triplett-Zustand an der dafür optimierten Geometrie aufgelistet. Die Ratenkonstanten k_{P1}, k_{P2} und k_{P3} wurden mit SPOCK (siehe Abschnitt 3.4) berechnet. Da SPOCK relativistische Effekte (siehe Abschnitt 2.6) berücksichtigt spaltet der Triplett in drei Komponenten auf. Die Phosphoreszenzrate kann aus diesen für eine gegebene Temperatur mit Gleichung 68 berechnet werden. Dies ist eine Boltzmann gewichtete gemittelte Phosphoreszenzrate.

$$k_P = \frac{k_{P1} + k_{P2} * e^{\frac{-\Delta E_{1,2}}{k_B T}} + k_{P3} * e^{\frac{-\Delta E_{1,3}}{k_B T}}}{1 + e^{\frac{-\Delta E_{1,2}}{k_B T}} + e^{\frac{-\Delta E_{1,3}}{k_B T}}} \tag{68}$$

T ist hier die Temperatur und k_B die Boltzmannkonstante, während $\Delta E(Zustände)$ die Energiedifferenz zwischen den Zuständen im Argument darstellt.

Bei einer Nullfeldaufspaltung (Zero field splitting, ZFS) die deutlich kleiner ist als die thermische Energie des Systems ($k_B T$) kann stattdessen Gleichung 69 verwendet werden. Damit ergibt sich eine gemittelte Phosphoreszenzrate.

$$k_P = \frac{k_{P1} + k_{P2} + k_{P3}}{3} \tag{69}$$

Für Tabelle 21 wurde Gleichung 69 verwendet. Die Ausrichtung bezieht sich auf die in Abbildung 19 genannte Definition.

Tabelle 21: Phosphoreszenzraten ausgehend vom T-LLCT-Zustand an den T-LLCT Geometrien für alle Komplexe

Komplex (Ausrichtung)	k_{P1} [1/s]	k_{P2} [1/s]	k_{P3} [1/s]	k_P [1/s]	τ_P [s]
Acridon (C)	2,26E+01	1,56E+01	1,04E+03	3,58E+02	2,79E-03
DMAC (O)	4,90E+02	1,69E+01	4,90E+01	1,85E+02	5,39E-03
DMAC (C)	1,34E+01	2,06E+00	8,21E+01	3,25E+01	3,07E-02
Cz (O)	6,56E+02	2,67E+02	8,64E+02	5,96E+02	1,68E-03
Cz (C)	7,48E+00	1,67E+01	1,36E+03	4,62E+02	2,17E-03
CzF4 (D)	5,15E+02	8,11E+01	3,79E+03	1,46E+03	6,84E-04

In Tabelle 21 besitzt der CzF4-Komplex mit ca. $1,4 * 10^3$ pro Sekunde die höchste Phosphoreszenzrate und der DMAC-Komplex mit ca. $1,86 * 10^2$ für die orthogonale Ausrichtung und ca. $3,25 * 10^1$ für die coplanare Ausrichtung die niedrigsten Phosphoreszenzraten. Im Gegensatz zu den Fluoreszenzraten in Tabelle 20 unterscheiden sich die Phosphoreszenzraten stark voneinander.
Als allgemeiner Trend ist zu beobachten, dass die Phosphoreszenzraten für coplanare Ausrichtungen kleiner sind als die Raten beim gleichen Komplex in orthogonaler Ausrichtung. Die höchste Rate ist an einer diagonalen Ausrichtung zu beobachten. Da bei diesem Komplex keine weiteren Ausrichtungen für den T-LLCT berechnet werden konnten ist jedoch eine Einordnung dieser Ausrichtung nicht möglich. Alle Phosphoreszenzraten sind deutlich geringer als die Fluoreszenzraten, ausgehend von einem angeregten Zustand an einer coplanaren Geometrie, die ISC-Raten und die rISC-Raten. Für die Lebensdauern ergeben sich die genau entgegengesetzten Zusammenhänge, wie für die Raten, weswegen diese nicht diskutiert werden.

4.13 Jablonski

Für eine bessere Übersicht wurden die Werte aus Abschnitt 4.12 zusammen mit den Energien aus Abschnitt 4.9 und Abschnitt 4.10 in Form von schematischen Jablonski-Diagrammen graphisch aufgearbeitet. Die Energien entsprechen immer der Energie, für die der angegebene Zustand geometrisch optimiert wurde, d.h die S-LLCT (O) Energie ist die Energie des S-LLCT-Zustands an der orthogonalen S-LLCT-Geometrie. Die Abbildungen für 298 K und 77 K unterscheiden sich nur in der Höhe der ISC- und rISC-Raten.

In Abbildung 62 ist ein schematisches Jablonski Diagramm für den DMAC-Komplex bei 298 K abgebildet. Hier ist deutlich zu sehen, dass ISC und rISC ähnlich schnell

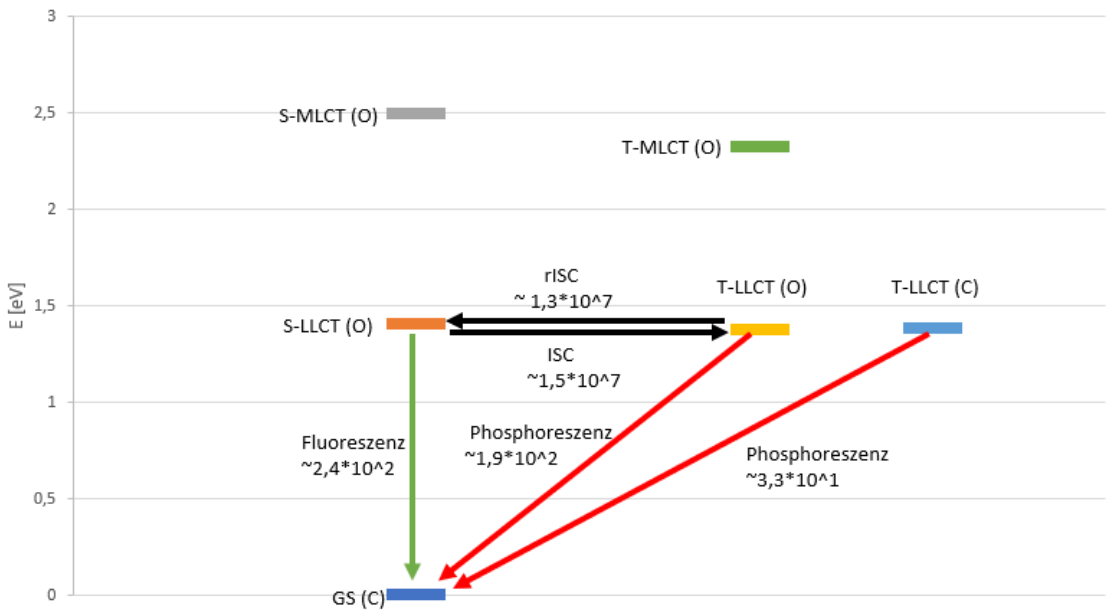

Abbildung 62: Schematisches Jablonski-Diagramm für den DMAC-Komplex bei 298 K; O=orthogonal; C=coplanar

ablaufen und mit ca. $1,5 * 10^7$ pro Sekunde (ISC) bzw. ca. $1,3 * 10^7$ pro Sekunde (rISC) die schnellsten Prozesse darstellen und deutlich schneller (ca. 10.000 mal) als Fluoreszenz und Phosphoreszenz ablaufen. Die Fluoreszenz aus dem orthogonalem S-LLCT ist etwas schneller (ca. 1,25 mal). Dementsprechend ist davon auszugehen, dass die Emission zu ähnlich großen Teilen sowohl aus Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz beinhaltet.

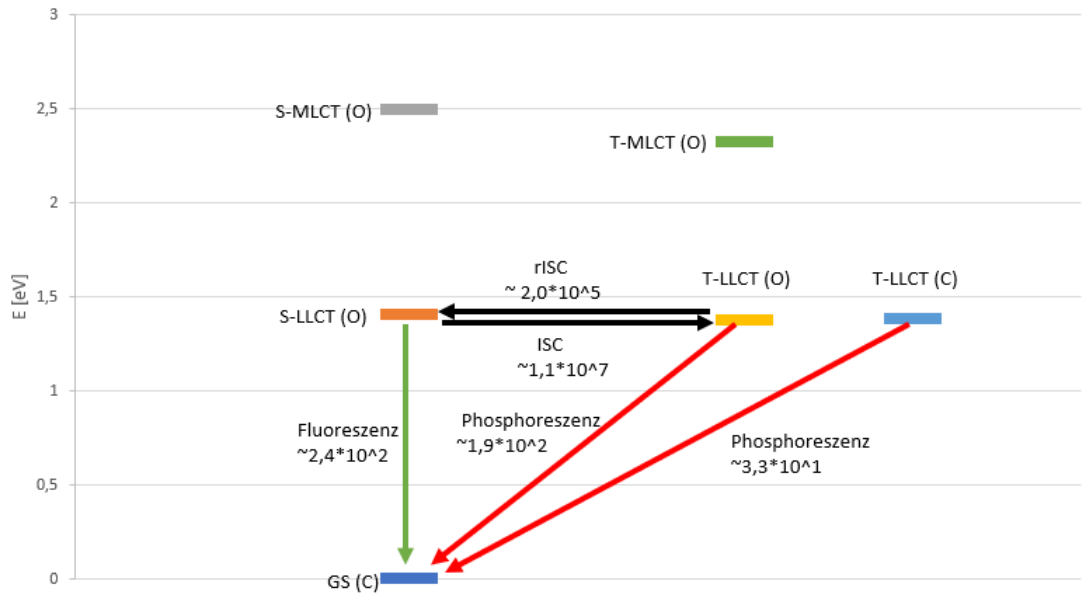

Abbildung 63: Schematisches Jablonski-Diagramm für den DMAC-Komplex bei 77 K; O=orthogonal; C=coplanar

In Abbildung 63 ist ein schematisches Jablonski Diagramm für den DMAC-Komplex bei 77 K abgebildet. Hier ergibt sich ein ähnliches Bild, wie in Abbildung 62. ISC ist bei 77 K etwas langsamer als bei 298 K und rISC ist bei 77 K deutlich langsamer (ca. 100 mal) als bei 298 K.

Hier sollte die Phosphoreszenz überwiegen, da aufgrund der kleineren rISC-Ratenkonstante der orthogonale Triplett stärker besetzt wird.

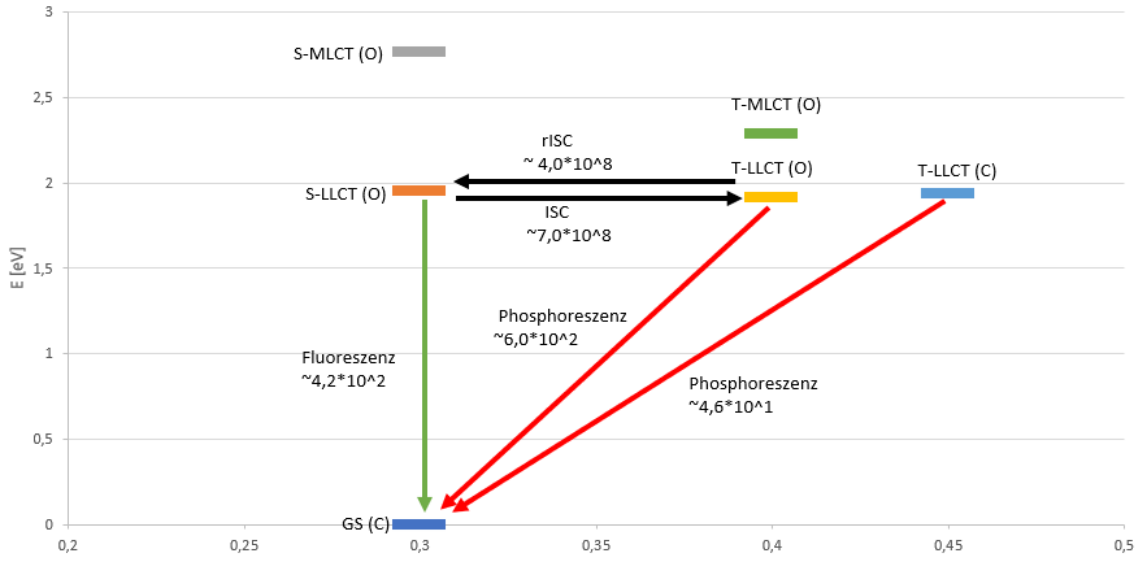

Abbildung 64: Schematisches Jablonski-Diagramm für den Cz-Komplex bei 298 K; O=orthogonal; C=coplanar

In Abbildung 64 ist ein schematisches Jablonski Diagramm für den Cz-Komplex bei 298 K abgebildet. Hier ist deutlich zu sehen, dass ISC und rISC ähnlich schnell ablaufen und mit ca. $7,*10^8$ pro Sekunde (ISC) bzw. ca. $4,0 * 10^7$ pro Sekunde (rISC) die schnellsten Prozesse darstellen. Die Phosphoreszenz aus dem orthogonalem T-LLCT-Zustand ist etwas schneller (ca. 1,4 mal) als die Fluoreszenz aus dem orthogonalem S-LLCT-Zustand. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass die Emission zu ähnlich großen Teilen sowohl aus Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz beinhaltet.

In Abbildung 65 ist ein schematisches Jablonski Diagramm für den Cz-Komplex bei 77 K abgebildet. Hier ergibt sich ein ähnliches Bild, wie in Abbildung 64. ISC ist bei 77 K etwas schneller als bei 298 K und rISC ist bei 77 K deutlich langsamer (ca. 100 mal) als bei 298 K

Hier sollte die Phosphoreszenz überwiegen, da aufgrund der kleineren rISC-Ratenkonstante der orthogonale Triplett stärker besetzt wird.

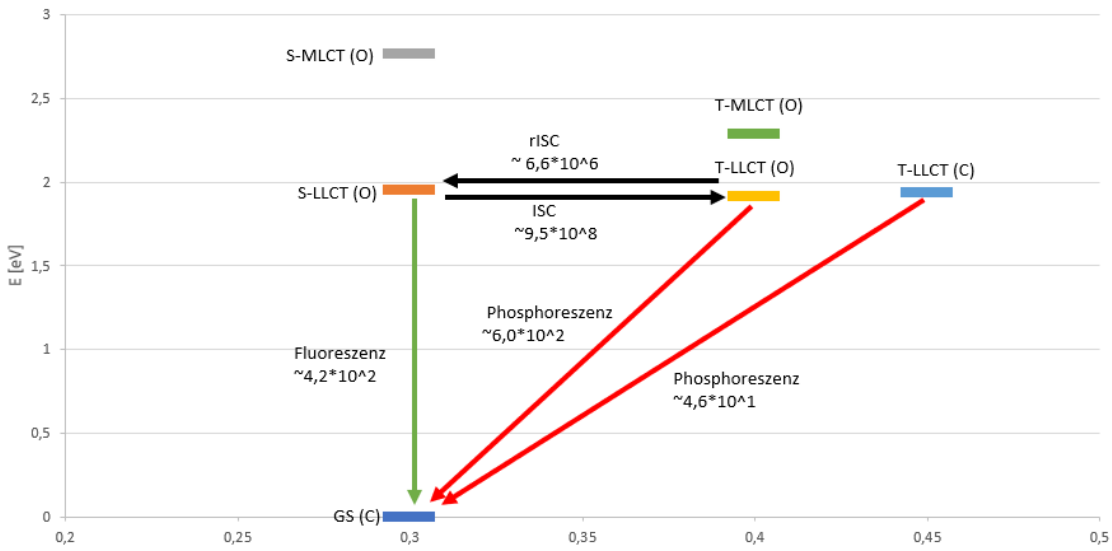

Abbildung 65: Schematisches Jablonski-Diagramm für den Cz-Komplex bei 77 K; O=orthogonal; C=coplanar

5 Zusammenfassung und Fazit

In Abschnitt 4.2 konnte gezeigt werden, dass sich die Struktur der Komplexe gut in bereits bestehende Literatur einordnen lassen, während in Abschnitt 4.3 ersichtlich ist, dass sich die Donorliganden geometrisch ähneln und einige geometrische Eigenschaften ermittelt wurden, durch die die Unterschiede in den elektronischen Zuständen oder im Scan des Diederwinkels erklärt werden können.

Die Rotationsbarieren aus Abschnitt 4.5 liegen zwischen ca. 0,096 eV für den DMAC-Komplex und ca. 0,06 eV für den CzF4-Komplex. Dadurch ist, davon auszugehen, dass die Komplexe in Lösung den Diederwinkel ändern können und somit die Emission aus einer anderen Ausrichtung als die der Grundzustandsgeometrie ermöglicht wird. Im Kristall oder in einer Matrix wird sich die Ausrichtung der Komplexe nur gering ändern und die Emission geschieht aus einer co-planaren Geometrie.

Bei den ΔE_{S-T} in Abschnitt 4.6 wurde ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Diederwinkel und der ΔE_{S-T} gefunden. Die ΔE_{S-T} sinkt bei einer Änderung von co-planaren Geometrie hin zu einer orthogonalen Geometrie kontinuierlich ab. Dies scheint schon bei kleinen Winkelunterschieden einen großen Einfluss zu haben, wie in Abschnitt 4.6.2 zu sehen ist. Dabei führt eine höhere ΔE_{S-T} meist (da es nicht der einzige, aber ein wichtiger Faktor für diese ist) zu einem kleineren rISC im Vergleich zum ISC.

Anhand der Absorptionsspektren in Abschnitt 4.7.1 ist zu erkennen, dass diese bei allen Komplexen vorwiegend im UV- und sichtbaren Bereich stattfindet, während die Emission, wie in Abschnitt 4.7.2 zu sehen ist sowohl für Phosphoreszenz als auch für Fluoreszenz im roten bis infraroten Bereich zu erwarten ist. Dabei befindet sich die Fluoreszenz des DMAC-Komplexs vollständig im IR-Bereich. Den größten Anteil im sichtbarem Bereich an der Emission besitzt der CzF4-Komplex.

In Abschnitt 4.8 bis Abschnitt 4.11 wurden die Zustandsenergien der entsprechenden Komplexe an den verschiedenen Geometrien diskutiert. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Emission aller Komplexe aus den LLCT-Zuständen, die adiabatisch am niedrigsten liegen, geschehen sollte. Beim CzF4 könnten noch MLCT-Zustände eine Rolle spielen.

Die konkreten Ratenkonstanten für strahlende Vorgänge (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) sowie für nichtstrahlende Übergänge wurden in Abschnitt 4.12 besprochen. Dabei fällt auf, dass die Phosphoreszenzraten unabhängig vom Diederwinkel der Geometrie aus dem T-LLCT sehr klein (ca. 10^1 - 10^3 s^-1 s^-1) sind, während die Fluoreszenzraten vom Diederwinkel stark abhängig sind. Bei einer orthogonalen Geometrie sind die Fluoreszenzraten mit den Phosphoreszenzraten vergleichbar, während in einer co-planaren Geometrie deutlich höhere (ca. 10^7 s^-1) Ratenkonstanten zu finden sind.

Die ISC-Raten liegen bei 77 K und 298 K bei jedem Komplex deutlich höher als die strahlenden Ratenkonstanten (ca. 10^8 - 10^9 s^-1), während die rISC Ratenkonstanten bei 77 K (ca. 10^5 - 10^6 s^-1) deutlich tiefer liegen als bei 298 K (ca. 10^7 - 10^8 s^-1). Allgemein liegen die ISC-Raten bei 298 K etwas höher als (ca. 2 - 10 mal) die rISC-Raten.

Die in den vorherigen Kapiteln ermittelten Werte wurden in Abschnitt 4.13 in schematischen Jablonski Diagrammen aufgearbeitet. Aus diesen geht hervor, dass vor allem bei 77 K Phosphoreszenz eine große Rolle in der Emission spielt. Sollte jedoch die Rotation gehemmt sein, z.B. im Festkörper einer OLED-Umgebung, dann wird das Verhalten eines TADF-Emitters erwartet, da hier die schnelle Fluoreszenz aus dem Singulett-LLCT angenommen werden kann und die ΔE_{S-T} bei co-planaren Komplexen (mit $>$ 0,1 eV und damit in der Größenordnung der Rotationsbarriere)klein genug für effizientes rISC ist.

6 Ausblick

Für weitere Untersuchungen erscheint der CzF4-Komplex am erfolgversprechendsten. Dieser hat im Vergleich mit den anderen Komplexen den größten Anteil der Emission im sichtbaren Bereich und besitzt für einen TADF-Emitter geeignete Ratenkonstanten bei einer Fluoreszenz aus dem co-planarem S-LLCT. Außerdem besitzt er im Vergleich der hier behandelten Komplexe hohe Fluoreszenzraten und eine kleine ΔE_{S-T}. Zudem könnte der diagonale Grundzustand, der als einziger nicht co-planare Grundzustand nur beim CzF4-Komplex gefunden wurde neue Möglichkeiten, wie die Emission aus einem diagonalen angeregten Zustand, von denen bei diesem Komplex im Gegensatz zu den anderen Komplexen mehrere gefunden werden konnten, in den diagonalen Grundzustand eine neue Emissionsmöglichkeit bedeuten. Zusätzlich könnte die diagonalen Zustände zwischen dem co-planaren und den orthogonalen Zuständen als Übergang dienen. Außerdem liegt der adiabatische T-MLCT-Zustand in der energetischen Nähe zu den adiabatischen LLCT-Zuständen. Der Einfluss dieses Zustands auf die lumineszenten Eigenschaften könnte weiter untersucht werden.

Auch der Cz-Komplex und der Acridon-Komplex erscheinen für weitere Untersuchungen geeignet, während der DMAC-Komplex wenig erfolgversprechend erscheint, da er komplett im IR-Bereich emittiert und die LLCT, MLCT und LC Zustände klar voneinander getrennt sind. Dies sorgt dafür, dass dieser nicht bei ISC und RISC beimischen kann und dies Prozesse dadurch langsamer ausfallen. Im Vergleich der hier behandelten Komplexe besitzt er auch die kleinste Fluoreszenzraten. Hier konnten auch die wenigsten angeregten Zustandsgeometrien optimiert werden, von denen die meisten orthogonal sind.

Bei den erfolgversprechenden Komplexen bietet sich neben der Suche nach weiteren Komplexen mit diagonaler und co-planarer Ausrichtung des Diederwinkels (insbesondere die Suche nach dem co-planarem S-LLCT) auch die Durchführung einer genaueren charakterisierung der berechneten Zustände an.

Literaturverzeichnis

[1] Florian Chotard, Vasily Sivchik, Mikko Linnolahti, Manfred Bochmann, and Alexander S. Romanov. Mono- versus bicyclic carbene metal amide photoemitters: Which design leads to the best performance? *Chem. Mat.*, 32(14):6114–6122, 2020.

[2] Christopher J. Cramer. *Essentials of computational chemistry: theories and models.* J. Wiley, 2002.

[3] M.A.L. Marques and E.K.U. Gross. Time-dependent density functional theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 55:427–455, 2004.

[4] Michael J. G. Peach, Matthew J. Williamson, and David J. Tozer. Influence of triplet instabilities in tddft. *J. Chem. Theory Comput.*, 7(11):3578–3585, 2011.

[5] Stefan Grimme and Mirko Waletzke. A combination of Kohn–Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. *J. Chem. Phys.*, 111(13):5645–5655, 1999.

[6] Dennis R. Dombrowski, Timo Schulz, Martin Kleinschmidt, and Christel M. Marian. R2022: A dft/mrci ansatz with improved performance for double excitations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 127(8):2011–2025, 2023.

[7] Christel M. Marian, Adrian Heil, and Martin Kleinschmidt. The dft/mrci method. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 9(2):e1394, 2019.

[8] Michael L. Connolly. Computation of molecular volume. *J. Am. Chem. Soc.*, 107(5):1118–1124, 1985.

[9] Michael Krone, Sebastian Grottel, and Thomas Ertl. Parallel contour-buildup algorithm for the molecular surface. In *2011 IEEE Symposium on Biological Data Visualization (BioVis).*, pages 17–22, 2011.

[10] Chembrainiac. `https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Jablonski_Diagramm_Deutsch.png`, 8 February 2015.

[11] Wolfgang A. Herrmann. N-heterocyclic carbenes: A new concept in organometallic catalysis. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41(8):1290–1309, 2002.

[12] Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. version 1.8, build 682. `https://www.chemcraftprog.com`.

[13] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C.

Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. Gaussian~16 Revision C.01, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.

[14] F. Weigend.

[15] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. Version 14.4.4. `http://www.jmol.org/`, 2016.

[16] Florian Weigend and Reinhart Ahlrichs. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for h to rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7:3297–3305, 2005.

[17] Jr. Dunning, Thom H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 90(2):1007–1023, 01 1989.

[18] Detlev Figgen, Guntram Rauhut, Michael Dolg, and Hermann Stoll. Energy-consistent pseudopotentials for group 11 and 12 atoms: adjustment to multi-configuration dirac–hartree–fock data. *Chemical Physics*, 311(1):227–244, 2005. Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics. In Memoriam Bernd A. Hess (1954–2004).

[19] Florian Weigend. Accurate coulomb-fitting basis sets for h to rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:1057–1065, 2006.

[20] Axel D. Becke. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, 98(2):1372–1377, 01 1993.

[21] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.*, 110(13):6158–6170, 04 1999.

[22] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.

[23] Martin Kleinschmidt, Jörg Tatchen, and Christel M. Marian. Spin-orbit coupling of dft/mrci wavefunctions: Method, test calculations, and application to thiophene. *J. Comput. Chem.*, 23(8):824–833, 2002.

[24] Jörg Tatchen, Natalie Gilka, and Christel M. Marian. Intersystem crossing driven by vibronic spin–orbit coupling: a case study on psoralen. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9:5209–5221, 2007.

[25] Ronan Marion, Fabien Sguerra, Florent Di Meo, Elodie Sauvageot, Jean-François Lohier, Richard Daniellou, Jean-Luc Renaud, Mathieu Linares, Matthieu Hamel, and Sylvain Gaillard. Nhc copper(i) complexes bearing dipyridylamine ligands: Synthesis, structural, and photoluminescent studies. *Inorg. Chem.*, 53(17):9181–9191, 2014.

[26] Lee R. Collins, Ian M. Riddlestone, Mary F. Mahon, and Michael K. Whittlesey. A comparison of the stability and reactivity of diamido- and diaminocarbene copper alkoxide and hydride complexes. *Chem. Eur. J.*, 21(40):14075–14084, 2015.

7 Anhang

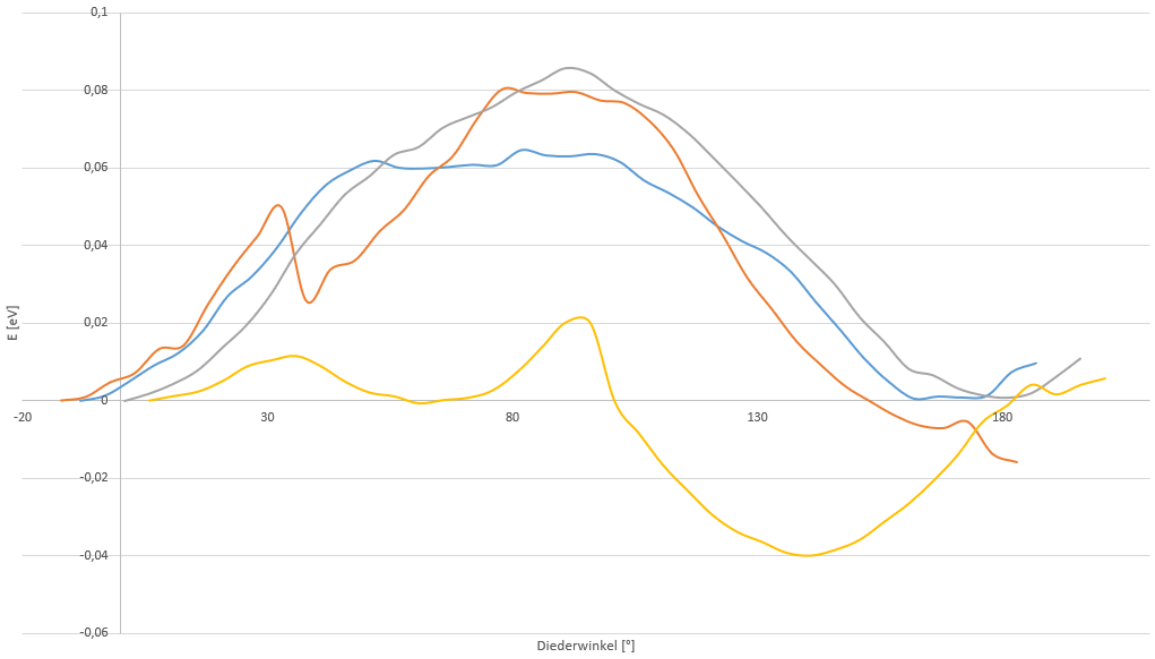

Abbildung 66: Vergleich der Scans für alle Komplexe; Acridon-Komplex: blau, DMAC-Komplex: orange; Cz-Komplex: grau und CzF4: gelb

In Abbildung 68, Abbildung 69, Abbildung 70 und Abbildung 71 sind die adiabatischen Zustandsenergien der Zustände für die eine Geometrie optimiert werden konnte an dieser Geometrie angegeben. Die Lage auf der x-Achse hat dabei keine Aussagekraft und soll nur dabei helfen die Zustände besser miteinander vergleichen zu können.

In Abbildung 68 ist zu sehen, dass der co-planare LLCT leicht über dem orthogonalen S-LLCT liegt, was ein deutlicher Hinweid darauf ist, dass es noch einen tieferliegenden T-LLCT geben muss. Auffällig ist, dass die T-MLCT Zustände, insbesondere der co-planare T-MLCT in der energetischen Nähe zu den LLCT-Zuständen liegt. Dies lässt darauf schließen, dass die MLCT-Zustände beimischen und so die Emissionsraten erhöhen können. Weiterhin fällt auf, dass die diagonalen Zustandsenergien höher liegen als die des selben Zustands an einer co-planaren Geometrie.

In Abbildung 69 ist die deutliche energetische Trennung der LLCT- von den MLCT-Zuständen zu sehen. Der orthogonale T-LLCT-Zustand liegt dabei leicht unter dem co-planarem T-LLCT-Zustand.

In Abbildung 70 liegt der orthogonale T-MLCT-Zustand energetisch in der Nähe der LLCT-Zustände. Dadurch könnte dieser Zustand beimischen und so die Emissionsraten erhöhen. Der orthogonale T-LLCT-Zustand liegt dabei leicht unter dem co-planarem T-LLCT-Zustand.

In Abbildung 71 liegen alle MLCT-Zustände, insbesondere der diagonale T-MLCT , energetisch sehr nahe an den S-LLCT-Zuständen. Dadurch könnten diese Zustände stark beimischen und so die Emissionsraten deutlich erhöhen. Der orthogonale T-

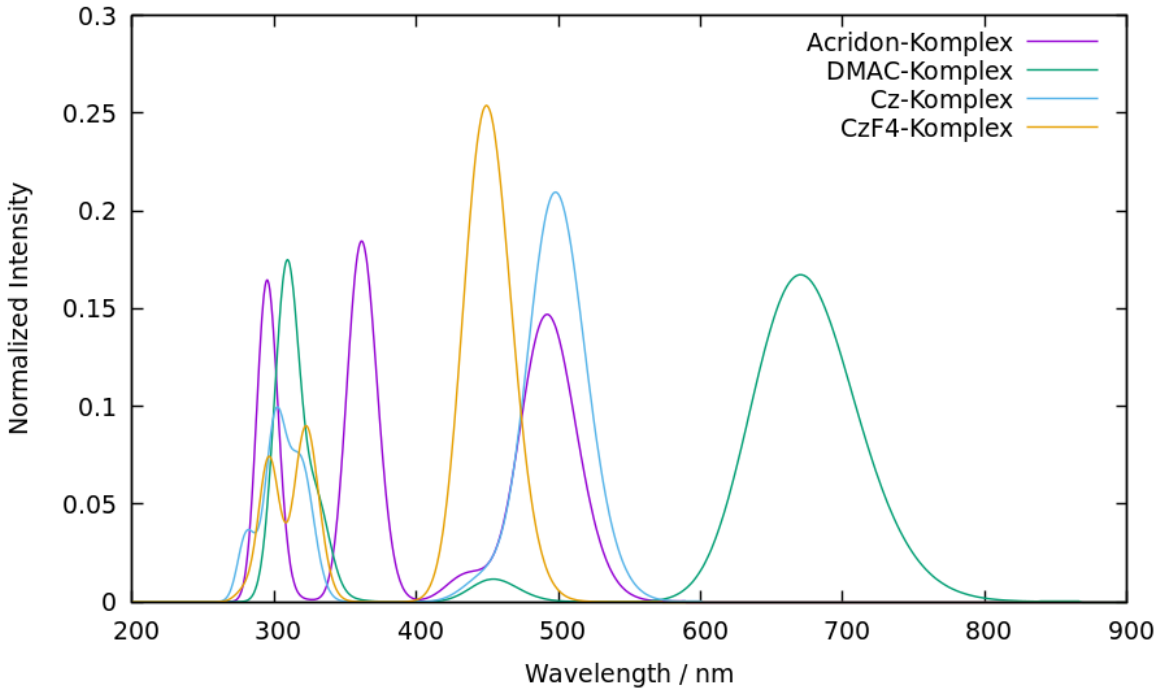

Abbildung 67: Vergleich der Singulett-Absorptionsspektren an der Grundzustandsgeometrie für alle Komplexe

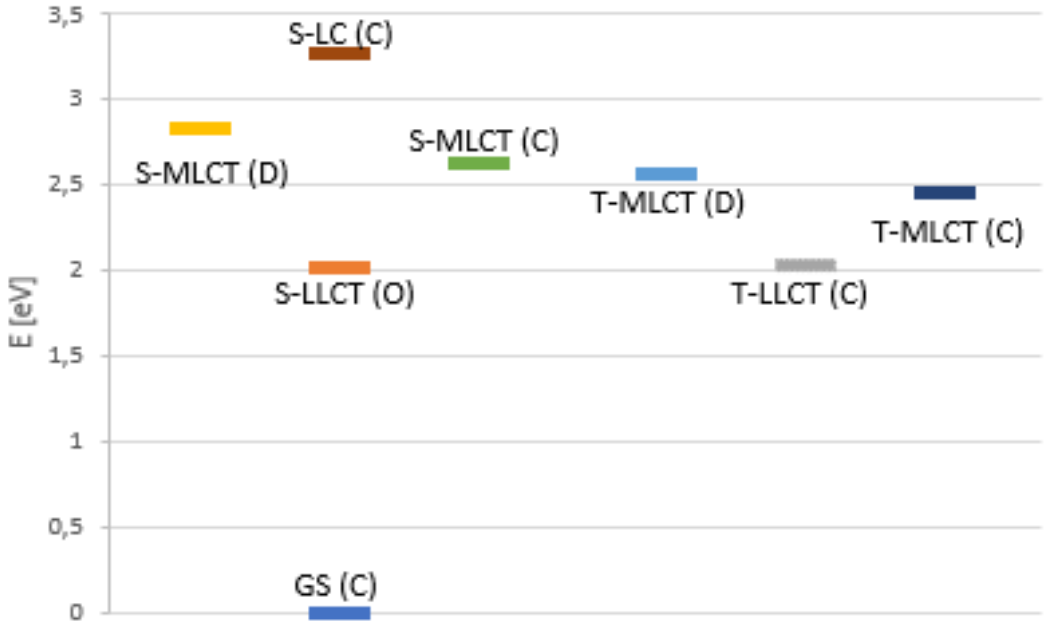

Abbildung 68: adiabatische Zustandsenergien an den angegebenen Geometrien für den Acridon-Komplex

LLCT-Zustand liegt dabei leicht unter dem co-planarem T-LLCT-Zustand. Der co-planare S-MLCT-Zustand liegt dabei leicht unter dem diagonalen S-MLCT-Zustand.

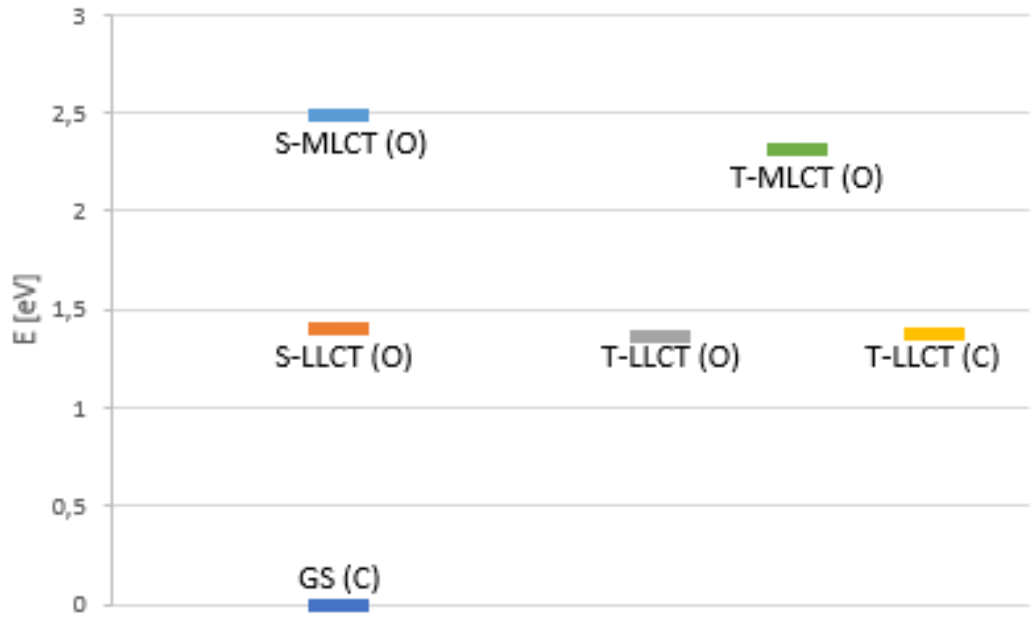

Abbildung 69: adiabatische Zustandsenergien an den angegebenen Geometrien für den DMAC-Komplex

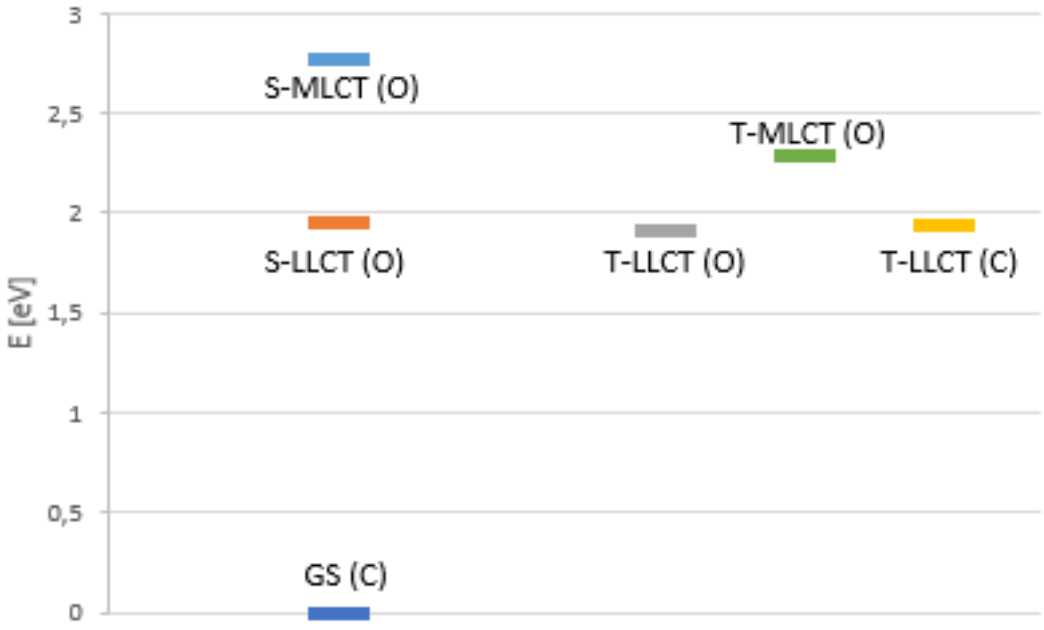

Abbildung 70: adiabatische Zustandsenergien an den angegebenen Geometrien für den Cz-Komplex

Die Erkenntnisse aus den adiabatischen Zustandsenergien passen zu den Fluoreszenzraten in Tabelle 20. Auffällig ist, dass wenn ein angeregter Zustand an mehreren

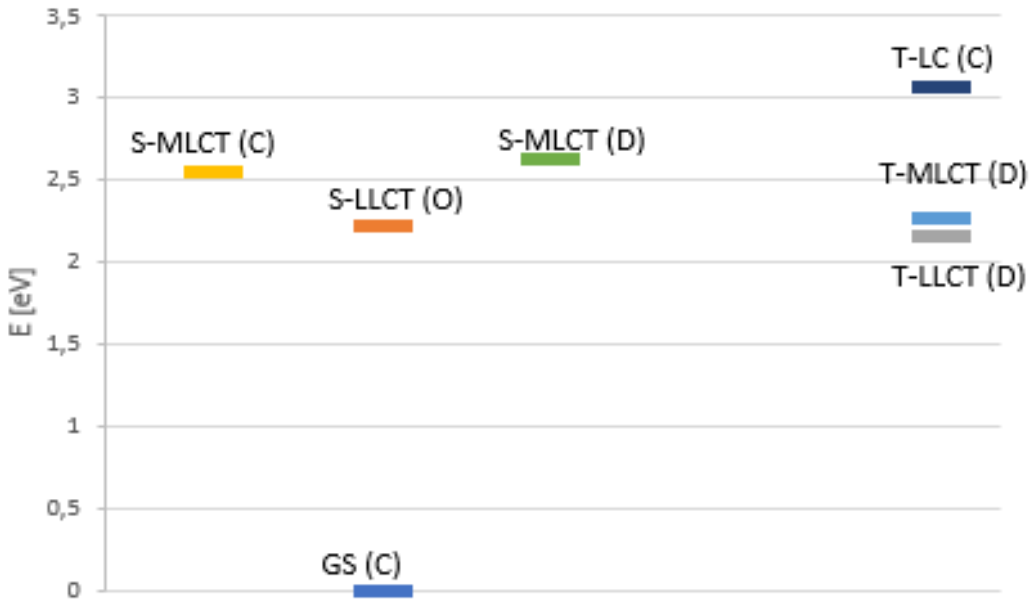

Abbildung 71: adiabatische Zustandsenergien an den angegebenen Geometrien für den CzF4-Komplex

Geometrien gefunden wurde, der diagonale Zustand energetisch immer am höchsten und der orthogonale immer am niedrigsten ($E_{orthogonal} < E_{co-planar} < E_{diagonal}$) liegt.

Eidesstattliche Erklärung

Eidesstattliche Erklärung zur Masterarbeit

Ich versichere, die von mir vorgelegte Arbeit selbstständig verfasst zu haben. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder nicht veröffentlichten Arbeiten anderer entnommen sind, habe ich als entnommen kenntlich gemacht. Sämtliche Quellen und Hilfsmittel, die ich für die Arbeit benutzt habe, sind angegeben. Die Arbeit hat mit gleichem Inhalt bzw. in wesentlichen Teilen noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

$Unterschrift:$ $Ort, Datum:$