



HEINRICH HEINE
UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

**Quantenchemische Untersuchung der
photophysikalischen Eigenschaften von
zyklischen Alkyl(amino)carben (CAAC)-
Komplexen des Kupfers**

Masterarbeit

von

Nora Lüdtké

Düsseldorf, November 2017

Durchgeführt am

Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

1. Gutachterin: Prof. Dr. Christel Marian
2. Gutachter: Prof. Dr. Christian Ganter

Erklärung

Hiermit erkläre Ich, dass diese Arbeit selbständig verfasst wurde. Es wurden keine anderen Hilfsmittel, als die im Literaturverzeichnis angegebenen Quellen verwendet. Alle Zitate wurden kenntlich gemacht.

Düsseldorf, 2.11.2017

(Nora Lüttke)

Zusammenfassung

Im Rahmen der folgenden Arbeit wurden die $\text{CuCl}(\text{CAAC})$ - und $\text{Cu}(\text{CAAC})_2$ -Komplexe hinsichtlich ihrer spektroskopischen Eigenschaften untersucht. Dafür wurden die Geometrien optimiert, Anregungsenergien, ISC-, RISC-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzratenkonstanten berechnet. Auf Grundlage von DFT/MRCI-Rechnungen wurden Absorptionsspektren erstellt. Diese zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Der $\text{CuCl}(\text{CAAC})$ -Komplex zeigt eine große Lösungsmittelabhängigkeit, der $\text{Cu}(\text{CAAC})_2$ -Komplex hingegen kaum. In beiden Komplexen liegt ein recht großer Energieabstand zwischen S_1 - und T_1 -Zustand vor, wodurch die RISC-Ratenkonstanten klein sind. Dadurch ist es unwahrscheinlich, dass es bei den beiden Komplexen zu TADF kommt. Für den $\text{Cu}(\text{CAAC})_2$ -Komplex wurde ein S_1 - S_0 -Emissionsspektrum erstellt, das ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum aufweist. Die berechneten Ratenkonstanten legen nahe, dass sowohl prompte Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz auftreten.

Abstract

In this work the spectroscopic properties of the $\text{CuCl}(\text{CAAC})$ and $\text{Cu}(\text{CAAC})_2$ complex were computationally investigated. The geometry of the two complexes were optimized, excitation energies were calculated as well as ISC, RISC, fluorescence and phosphorescence rates. Based on the DFT/MRCI calculation of the ground state absorption spectra were generated, which were in good agreement with the experimental absorption spectra. The $\text{CuCl}(\text{CAAC})$ complex showed a large dependency of the solvent whereas the spectra of the $\text{Cu}(\text{CAAC})_2$ complex in vacuo and THF only differ a little. Both complexes have large singlet-triplet-gaps and a small RISC rate. Therefore TADF does not seem likely to happen. A S_1 - S_0 -emission spectrum was calculated for the $\text{Cu}(\text{CAAC})_2$ complex which is in excellent agreement with the experimental spectrum. Based on the calculated rate constants it is inferred that instant fluorescence and phosphorescence occur.

Inhaltsverzeichnis

Erklärung	I
Zusammenfassung	I
Abstract	I
Inhaltsverzeichnis	II
1 Abkürzungsverzeichnis	IV
2 Einleitung	1
2.1 OLEDs	1
2.2 TADF	3
3 Theorie	4
3.1 Photochemische und photophysikalische Prozesse	4
3.2 Franck-Condon-Prinzip	5
3.3 (R)ISC-Ratenkonstanten.....	6
3.4 Fluoreszenz- und Phosphoreszenzratenkonstanten.....	7
3.5 DFT.....	8
3.6 Hybridfunktionale	10
3.6.1 PBE0.....	10
3.6.2 BH-LYP.....	10
3.7 TDDFT	10
3.8 DFT/MRCI.....	11
3.9 Lösungsmittelleffekte	12
3.9.1 Conductor-like Screening Model (COSMO).....	13
3.9.2 Corrected Linear Response (cLR).....	14
3.10 Spin-Bahn-Kopplung.....	15
3.11 Effektive Kernpotentiale (ECPs).....	17
4 Technische Details der Rechnungen	19
5 Ergebnisse und Diskussion	21
5.1 CuCl(CAAC)	21
5.1.1 S ₀ -Geometrie	21
5.1.2 S ₁ -Geometrie	32
5.1.3 T1-Geometrie.....	36
5.1.4 Ratenkonstanten.....	40
5.1.5 Vergleich mit TDDFT-Rechnungen und Experiment.....	44
5.2 CuCAAC ₂	47
5.2.1 S ₀ -Geometrie	47

5.2.2	S1-Geometrie.....	54
5.2.3	T ₁ -Geometrie.....	57
5.2.4	Ratenkonstanten.....	61
5.2.5	Vergleich mit TDDFT-Rechnungen und Experiment.....	62
6	Zusammenfassung und Vergleich.....	64
7	Literatur.....	67
8	Anhang.....	70

1 Abkürzungsverzeichnis

CAAC	Zyklischer Alkyl(amino) Carben
CI	configuration interaction
cLR	corrected linear response
COSMO	conductor-like screening model
CT	charge transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ECP	effective core potential
ES	excited State
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
GGA	generalized gradient approximation
GS	ground state
HF	Hartree-Fock
HOMO	highest occupied molecular orbital
IC	internal conversion
ISC	Intersystem crossing
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
LDA	local density approximation
LSDA	local spin density approximation
MLCT	metal-to-ligand charge transfer
MO	molecular orbital
MRCI	multi-reference configuration interaction
NHC	N-heterocyclic carbenes
OLED	organic light emitting diode
PCM	Polarizable continuum model
PHOLED	phosphorescent organic light emitting diode
RISC	reverse intersystem crossing
SOC	spin orbit coupling
TADF	thermally activated delayed fluorescence
TDDFT	time dependent density functional theory
THF	Tetrahydrofuran
VR	vibrational relaxation
XMLCT	halide/metal-to-ligand charge transfer

Danksagung

Besonders herzlich möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Christel M. Marian bedanken, die meine Arbeit mit sehr viel Engagement betreut und sich sehr viel Zeit genommen hat. Desweiteren danke ich dem Arbeitskreis der Theoretischen Chemie und besonders Jelena Föller und Fabian Dinkelbach, die jederzeit zur Beantwortung meiner Fragen bereit waren.

Herrn Prof. Dr. Ganter danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Ebenfalls möchte ich Herrn PD Dr. Andreas Steffen für die Bereitstellung der experimentellen Rohdaten danken.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mich stets unterstützen.

2 Einleitung

OLED (Organic Light Emitting Diode) finden heutige weitverbreitete Anwendung in der Beleuchtungstechnik sowie in Displays. Für die dritte Generation der OLEDs wurden vielfach Emitter mit N-Heterozyklischen Carbenen (NHCs) genutzt. Die Untersuchung von linearen Kupferkomplexen mit NHC-Liganden hat bei dieser Art von Liganden bisher jedoch nur geringe Emissionswerte aufgewiesen. Die von Gernert et al. untersuchten linearen Cu^I-Komplexe mit CAAC-Liganden haben hingegen im Experiment eine helle Emission im Wellenlängenbereich von blau bis grün und eine Quantenausbeute von bis zu 65%. Aus diesem Grund scheinen auch der CuCl(CAAC)- und Cu(CAAC)₂-Komplex gut für den Einsatz in OLEDs geeignet und werden in der folgenden Arbeit mit quantenchemischen Methoden hinsichtlich ihrer photochemischen Eigenschaften untersucht.

2.1 OLEDs

Die Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs) lassen sich in drei Generationen unterteilen. Die erste Generation nutzt hoch fluoreszente Farbstoffe wie etwa 8-Hydroxyquinolin Aluminium. In diesen Farbstoffen erfolgt das Intersystem Crossing nur langsam und die Phosphoreszenzratenkonstante ist sehr klein. Da das Verhältnis von Singulett- zu Triplettexzitonen 1:3 beträgt, können für die Fluoreszenz nur 25% davon genutzt werden.[5] Einen großen Nachteil stellt somit die geringe innere Quantenausbeute dar. Als Vorteile sind hingegen die durch enge Emissionsbanden erzeugten klaren Farben und die gute operationale Stabilität, die auf einem schnellen Strahlungszzerfall im Nanosekundenbereich beruht, zu nennen.

Für die zweite Generation der OLEDs wird hingegen die Phosphoreszenz genutzt weshalb diese auch als PHOLEDs bezeichnet werden. Als Emitter werden dabei meist Organometall-Komplexe mit Iridium oder Platin eingesetzt. Werden diese Komplexe angeregt, so kommt es schnell zu ISC in den energetisch niedrigsten Triplett-Zustand. Somit können neben den Triplettexzitonen auch die Singulettexzitonen genutzt werden, wodurch die interne Quantenausbeute bis zu 100% betragen kann.[6] Durch die lange Strahlungslebensdauer im Mikrosekundenbereich können jedoch unerwünschte Nebeneffekte, wie Quenching-Effekte oder Bleaching-Reaktionen, auftreten. Vor allem bei blau phosphoreszierenden Emitttern treten diese häufig auf. Um den nichtstrahlenden

Zerfall der energetisch niedrigen, metallzentrierten Zustände zu vermeiden, wurden Komplexe mit starken σ -Donor- und π -Akzeptor-Liganden entworfen. Diese sind jedoch noch immer verbesserungsfähig. Um das Problem der instabilen blauen PHOLEDs zu umgehen, können phosphoreszente und fluoreszente Emitter kombiniert werden. Die phosphoreszenten Emitter liefern dabei das grüne bis rote Licht, während für das blaue Licht fluoreszierende Emitter genutzt werden und so insgesamt auch weißes Licht erzeugt werden kann.

Für die dritte Generation der OLEDs werden organische Donor-Akzeptor-Systeme und Übergangsmetallkomplexe mit kleinen Singulett-Triplett-Energieabständen ΔE_{ST} , deren thermische Energie bei Raumtemperatur liegt, eingesetzt. Durch diese geringen Energieabstände kann es zu recht schnellem Reverse Intersystem Crossing (RISC) kommen. Tritt dies auf, so kommt es neben der direkten Fluoreszenz auch zu thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz (engl. thermally activated delayed fluorescence, TADF). Auch bei den TADF-Emittern können sowohl Singulett- als auch Triplettexzitonen genutzt und so eine interne Quanteneffizienz von bis zu 100% erreicht werden.[7] Es besteht außerdem die Möglichkeit, Übergangsmetalle der ersten Reihe zu nutzen, die günstiger als Iridium oder Platin sind. Doch auch bei TADF-OLEDs liegt wie bei den PHOLEDs nur eine niedrige Ratenkonstante für den strahlenden Zerfall vor, wodurch sie empfindlicher für nichtstrahlende Zerfallsprozesse wie Triplett-Triplett-Auslöschung sind. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Emission von Zuständen mit Charge-Transfer- (CT) Charakter meist relativ breit ist. Für Anwendungen in Displays sind sie somit eher schlecht geeignet.

Um neben der internen Quanteneffizienz auch eine langanhaltende operationale Stabilität zu erhalten, werden Assistenz-Dotiermittel genutzt. Mittels Förster Resonanz Energietransfer (FRET) wird die Anregungsenergie des Dotiermittels nichtstrahlend auf den fluoreszierenden Akzeptor übertragen.[8] Bei einem stark phosphoreszenten Donor ist sogar FRET vom Triplett- zum Singulett-Zustand möglich. Dieser Singulett-zu-Triplett FRET von TADF Assistenz-Dotiermitteln kann für phosphoreszente Iridium- und Platin-Komplexe genutzt werden. Somit kann die Menge der phosphoreszenten Emitter reduziert werden. Auch eine Kombination von rein organischem, sublimierbarem TADFT Assistenz-Dotiermittel mit fluoreszenten Emittern kann die Vorteile von beiden nutzen.[8]

2.2 TADF

Damit thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (engl. thermally activated delayed fluorescence, TADF) auftreten kann muss zunächst eine Anregung durch thermische Energie von niedrigen Schwingungszuständen eines Triplett-Zustandes in höhere Schwingungszustände des selben Triplett-Zustandes erfolgen.[9, 10] Ist der Energieabstand des niedrigsten Schwingungszustandes des Triplett-Zustandes und dem eines Singulett-Zustandes klein, so kann es zum Übergang vom Triplett-Zustand in den Singulett-Zustand via reverse intersystem crossing (RISC, vgl. 3.3) mit anschließender Fluoreszenz kommen.[11] Liegt eine große Energiedifferenz zwischen dem Singulett- und Triplett-Zustand, so ist die Wahrscheinlichkeit für RISC eher gering. Da sowohl RISC als auch Phosphoreszenz aus dem Triplettzustand erfolgen, stehen beide in Konkurrenz zueinander. Ist die Energiedifferenz groß und/oder die Lebensdauer des T_1 -Zustandes zu gering, so kommt es eher zur Phosphoreszenz als zu RISC. Die Energiedifferenz zwischen offenschaligen Konfigurationen mit Singulett-Triplett-Kopplung hängt von der Austauschwechselwirkung der ungepaarten Elektronen ab. Diese ist besonders klein, wenn die Dichteverteilung der Orbitale, die an der Anregung beteiligt sind, nur geringfügig überlappen. Dies ist oft bei Charge Transfer (CT) Zuständen gegeben. Kleine Energieabstände kommen ebenfalls in molekularen Systemen vor, in denen die Elektronenwolken der halbbesetzten Orbitale zwar keinen großen Abstand zueinander haben, aber deren größte Elektronendichte auf verschiedenen Atomen liegt und somit getrennt ist. Für RISC ist außerdem die elektronische Spin-Bahn-Kopplung (engl. Spin-Orbit-Coupling, SOC) sehr entscheidend. Aus Symmetriegründen löscht sich die SOC zwischen Singulett- und Triplett-Konfigurationen mit gleicher Besetzung der Raumorbitale aus. Zwischen Singulett- und Triplett-CT-Zuständen ist die SOC folglich nur schwach. Auf Grund der nahen Entartung von d-Orbitalen mit unterschiedlicher magnetischer Quantenzahl, kann die SOC für Übergangsmetallkomplexe mit angeregten metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) Zuständen größer sein.

Bei TADF handelt es sich um einen Prozess, der besonders für die Erzeugung von leistungsstarken elektrolumineszenten Mitteln für Displays und Lichtsystemen genutzt werden kann. Die Mechanismen auf denen TADF beruht sind jedoch noch nicht vollständig verstanden.[12]

3 Theorie

3.1 Photochemische und photophysikalische Prozesse

Bei einem photochemischen oder photophysikalischen Prozess kommt es zunächst zur Absorption eines Photons durch ein Molekül. Dieses Molekül befindet sich dadurch in einem energetisch höher liegenden, angeregten Zustand. Um aus diesem angeregten Zustand zu relaxieren, gibt es sowohl strahlende als auch nichtstrahlende Deaktivierungen. Einige davon sind schematisch im Jablonski-Diagramm der Abbildung 1 dargestellt. Dabei wird im Folgenden von einem Singulett-Grundzustand ausgegangen. Kommt es nach der Absorption zur Emission in Form von Licht so wird dies als Lumineszenz bezeichnet.[13] Dazu zählen sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz. Bei der Fluoreszenz erfolgt die Relaxation aus dem ersten angeregten Singulett-Zustand in den Grundzustand. Durch die Absorption wird jedoch nicht nur der niedrigste angeregte Singulett-Schwingungszustand besetzt, sondern auch höher liegende Schwingungszustände. Durch strahlungslose Schwingungsrelaxation (VR) können diese höheren Zustände ihre Energie an die Umgebung abgeben und in den untersten Schwingungszustand übergehen.

Unter Abgabe eines Photons kann das Molekül aus dem niedrigsten elektronischen Singulett-Zustand in den Grundzustand zurückkehren. Bei der Phosphoreszenz findet die Emission entsprechend aus dem energetisch niedrigsten T_1 -Zustand in den S_0 -Zustand statt. Ein strahlungsloser Übergang von einem Singulett- in einen Triplett-Zustand, ist durch die sich ändernde Multiplizität spinverboten. Dennoch treten solche strahlungslosen Übergänge unter Änderung der Multiplizität auf und werden als intersystem crossing (ISC) bezeichnet.[14] Besitzen Singulett- und Triplett-Zustand die gleiche Kernanordnung, so kann es zum Übergang in Form von ISC kommen. Aus dem Triplett-Zustand höherer Schwingungsenergie kehrt das Molekül durch VR in seinen Schwingungsgrundzustand zurück. Die Population des T_1 -Zustandes kann ebenfalls durch innere Konversion erfolgen. Dabei handelt es sich um den strahlungslosen Übergang von einem angeregten Zustand in einen anderen Zustand gleicher Multiplizität, also in diesem Fall aus höheren Triplett-Zuständen, von denen aus nach Kashas Regel keine Emission erfolgen kann. Die Energie des Schwingungsgrundzustandes des T_1 -Zustandes ist geringer als die des angeregten Singulett-Zustandes. Die elektronische Anregungsenergie ist jedoch so groß, dass

ISC nur sehr langsam erfolgt. Wie beim ISC ermöglicht die Spin-Bahn-Kopplung, dass auch der strahlende Übergang vom T_1 - in den S_0 -Zustand trotz des Spinverbots erfolgen kann. Diese Relaxation ist jedoch weiterhin nur schwach erlaubt, wodurch diese Emission ebenfalls nur langsam und langanhaltend erfolgt.[15]

Einen Sonderfall des ISC stellt das reverse intersystem crossing (RISC) dar. Dieses beschreibt einen Übergang bei dem die adiabatische Energie des elektronischen Ausgangszustandes unterhalb der des Endzustandes liegt.

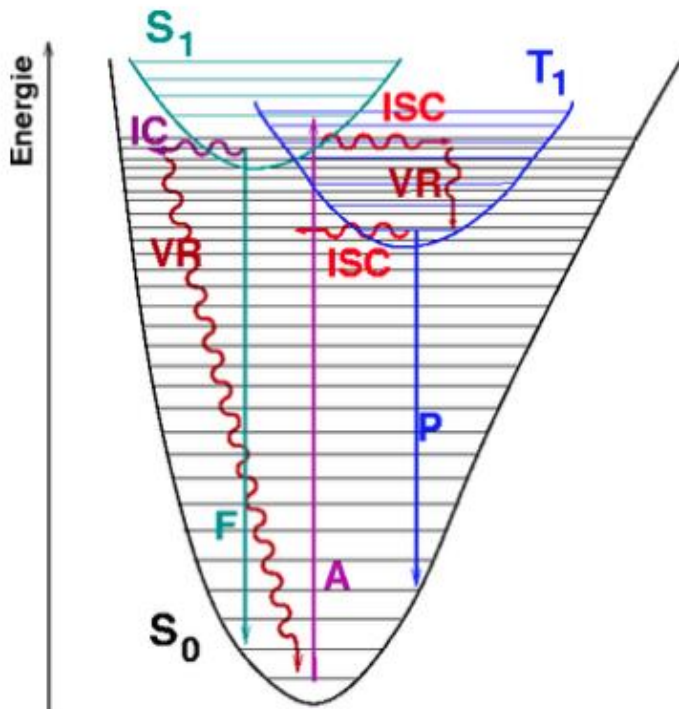


Abbildung 1: Jablonski Diagramm: schematische Darstellung der Übergänge zwischen dem elektronischen Grundzustand (S_0), dem ersten angeregten Singulett- (S_1) und dem niedrigsten Triplett-Zustand (T_1). A = Absorption, F = Fluoreszenz, P = Phosphoreszenz, IC = Interne Konversion, ISC = Intersystem-Crossing, VR = Schwingungsrelaxation. [3]

3.2 Franck-Condon-Prinzip

Mit welcher Wahrscheinlichkeit in welches Schwingungsenergieniveau eines angeregten Zustandes der Übergang aus einem Grundzustand stattfindet, lässt sich mit dem Franck-Condon-Prinzip ermitteln. Auf dessen Grundlage können elektronische Anregungsspektren erstellt werden. Das Franck-Condon-Prinzip beruht auf der Born-Oppenheimer-Näherung, die besagt, dass sich Elektronen auf Grund ihrer geringen Masse deutlich schneller bewegen können als Kerne. Bei

elektronischer Anregung findet somit keine Änderung des Kernabstandes statt. Vom Grundzustand aus erfolgt die Anregung vertikal.[15] In welches Schwingungsenergieniveau angeregt wird, ist dabei von der Wellenfunktion abhängig. Der Übergang erfolgt am wahrscheinlichsten in einen nahen Schwingungszustand, dessen Wellenfunktion der des Grundzustandes am ähnlichsten ist, also in den Zustand dessen Überlappungsintegral mit dem Grundzustand am größten ist.

Die Schwingungsstruktur eines Spektrums ist von der Verschiebung der Potentialkurve des Grundzustandes gegenüber dem des elektronisch angeregten Zustandes abhängig. Große Verschiebungen führen zu einer langen Schwingungsprogression im Spektrum.

3.3 (R)ISC-Ratenkonstanten

Nach Fermis goldener Regel lässt sich die Ratenkonstante für nichtstrahlenden Zerfall als

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f \left| \hat{\mathcal{H}}_{if}^{(1)} \right|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (1)$$

schreiben. Dabei wird ein Initialzustand i über einen Störungsoperator $\hat{\mathcal{H}}^{(1)}$ an finale Zustände f gekoppelt. Damit dies gilt muss die Wechselwirkung zwischen den beiden Zuständen verglichen mit ihrer adiabatischen Energiedifferenz klein sein. Die Dichte des finalen Schwingungszustandes an der Energie des Initialzustandes muss hingegen groß sein. Werden die spin-vibronischen Wechselwirkungsterme vernachlässigt, so lässt sich die Zerfallsratenkonstante des ISC als

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_b \sum_k \left| \left\langle \psi_{S_a, v_{aj}} \left| \hat{\mathcal{H}}_{SO} \right| \psi_{T_b, v_{bk}}^\alpha \right\rangle \right|^2 \delta(E_{aj} - E_{bk}) \quad (2)$$

schreiben. Wird innerhalb der Condon-Näherung nur direkte Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt, können die elektronischen und vibronischen Anteile der ISC-Ratenkonstante getrennt betrachtet werden. Sie lässt sich dadurch vereinfachen, dass in der Störungstheorie erster Ordnung jede kartesische Komponente des Spin-Bahn-Hamiltonoperators eines Singulett-Zustandes mit genau einem kartesischen Triplett-Zustand koppelt. Dadurch lassen sich Phasenfaktoren vernachlässigen. [16]

Für einen Satz von thermisch bevölkerten Schwingungszuständen gilt:

$$k_{ISC}^{dir}(S \rightarrow T) = \frac{2\pi}{\hbar Z} \left(\sum_k \left| \langle T_b^x | \hat{\mathcal{H}}_{SO} | S_a \rangle_{q_0} \right|^2 \right) \times \sum_{j,k} e^{-\beta E_j} \left| \langle \{v_{bk}\} | \{v_{aj}\} \rangle \right|^2 \delta(E_{aj} - E_{bk}) \quad (3)$$

Für die k_{RISC} -Rate ergibt sich entsprechend:

$$k_{\text{RISC}}^{\text{dir}}(T \rightarrow S) = \frac{2\pi}{3\hbar Z} \left(\sum_k |\langle S_b | \hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}} | T_a^k \rangle_{q_0}|^2 \right) \times \sum_{j,k} e^{-\beta E_j} |\langle \{v_{bk}\} | \{v_{aj}\} \rangle|^2 \delta(E_{aj} - E_{bk}) \quad (4)$$

β ist dabei die inverse Temperatur und Z die Zustandssumme für die Schwingungen des elektrischen Initialzustandes.

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (5)$$

Dabei wird deutlich, dass die Ratenkonstanten stets in einer Abhängigkeit zur Temperatur stehen.

3.4 Fluoreszenz- und Phosphoreszenzratenkonstanten

Wie die ISC- und RISC-Ratenkonstanten, lassen sich auch die Ratenkonstanten der Fluoreszenz und Phosphoreszenz mittels Störungstheorie berechnen. Auch hierbei kann von Fermis goldener Regel ausgegangen werden, nach der sich die Ratenkonstante für spontane Emission $k_o(\omega_a)$ eines Atoms im freien Raum wie folgt ergibt:[17]

$$k_o(\omega_a) = \frac{\mu^2 \omega_a^3}{3\pi \hbar \epsilon_0 c^3} \quad (6)$$

Hier ist μ das Übergangsdipolmatrixelement und ω_a die Übergangsfrequenz. Ausgehend davon lässt sich die Fluoreszenzratenkonstante mittels

$$k_{\text{rad}} = \frac{4e^2}{3c^3 \hbar^4} (E_i - E_f)^3 |\langle f | \vec{r} | i \rangle|^2 \quad (7)$$

berechnen. Für die Fluoreszenz entspricht $|i\rangle$ der Wellenfunktion des Initialzustandes S_1 und $|f\rangle$ entsprechend der des Grundzustandes. Das Übergangsdipolmoment entspricht hier $|\langle f | \vec{r} | i \rangle|$. Durch Einsetzen des Übergangsdipolmoments in atomaren Einheiten und der Energiedifferenz in cm^{-1} ergibt sich als Vorfaktor $2.0261 \cdot 10^{-6}$. [18]

Entsprechend ergibt sich für die Phosphoreszenzratenkonstanten mittels Multireferenz-Spin-Bahn-Konfigurationswechselwirkungsansatz (engl. multireference spin-orbit configuration interaction, MRSOCI):

$$k_{p,\zeta} = \frac{1}{\tau_{p,\zeta}} = \frac{4e^2}{3c^3 \hbar^4} (E_{T_1} - E_{S_0})^3 |\mu_{\text{el}}(T_{1,\zeta} \rightarrow S_0)|^2 \quad (8)$$

Die kursiven Buchstaben S und T beschreiben die nach Russel-Saunders(LS)-gekoppelten reinen Multiplettzustände, während S und T die Zustände mit Spin-Bahn-Kopplung beschreiben. Bei Temperaturen, die nicht nahe 0 K liegen, ist nur eine über die drei Triplet-Zustände gemittelte Phosphoreszenzratenkonstante zu beobachten:[19]

$$\bar{k}_p = \frac{1}{\bar{\tau}_p} = \frac{1}{3} (k_{p,x} + k_{p,y} + k_{p,z}) \quad (9)$$

3.5 DFT

Wie der Name vermuten lässt, wird bei der Dichtefunktionaltheorie zur Bestimmung der Zustandsenergie die Elektronendichte genutzt. In einem System mit N Elektronen besteht die zugehörige Zustandsfunktion Ψ aus $3N$ Variablen. Diese muss für die Berechnungen mit Dichtefunktionaltheorie nicht bekannt sein. Für die Elektronendichte lässt sich die Wahrscheinlichkeit, dass sich eines der N Elektronen in einem Bereich dr befindet wie folgt darstellen:[20]

$$\rho(\vec{r}) = N \int \Psi^* \Psi d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \quad (10)$$

Diese Funktion ist somit nur noch von den drei Raumkoordinaten und nicht mehr von den $3N$ Variablen der Elektronen abhängig. Durch Integration über den gesamten Raum ergibt sich die Gesamtelektronenanzahl.

$$N = \int \rho(r) dr \quad (11)$$

Die Energie lässt sich damit als Funktional der Elektronendichte schreiben. Nach den Hohenberg-Kohn-Theoremen wird die Grundzustandsenergie durch die Grundzustandsdichte bestimmt.[21] Dabei stellt das Dichtefunktional eine obere Schranke der Energie dar. Durch einen Variationsansatz lässt sich die Grundzustandsenergie bestimmen. Das Funktional lässt sich analog zur Schrödingergleichung in vier Komponenten unterteilen:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + K[\rho] \quad (12)$$

Dabei beschreibt $T[\rho]$ die kinetische Energie, $E_{ne}[\rho]$ die Coulombwechselwirkung zwischen den Kernen und Elektronen, $J[\rho]$ die Coulombwechselwirkung der Elektronen untereinander und $K[\rho]$ die Austauschwechselwirkungen. Die Coulombanziehung und -abstoßung lassen sich klassisch beschreiben, während für die Austauschwechselwirkungen nur Näherungen gemacht werden können. Eine Möglichkeit die Funktionale herzuleiten bietet der Kohn-Sham-Formalismus. Dabei wird das Energiefunktional in einen exakt berechenbaren Teil und einen auf Näherungen beruhenden Teil zerlegt. Zur Beschreibung eines Systems aus miteinander wechselwirkenden Elektronen wird ein fiktives Referenzsystem aus nicht miteinander wechselwirkenden Elektronen genutzt, das die selbe Grundzustandsdichte besitzt (Kohn-Sham-System). Die exakte Grundzustandsfunktion des Systems ist genau eine Slater-Determinante aus N Einelektronenfunktionalen $\psi_k(\vec{r}_i)$ ($k = 1, \dots, N$). Diese lässt sich schreiben als

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N e |\psi_k(\vec{r})|^2 \quad (13)$$

Die kinetische Energie wird im Kohn-Sham-System als

$$T_s[\rho] = \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(\vec{r}_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right] \psi_k(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \quad (14)$$

beschrieben. [20] Mit Gleichung 14 ist es möglich, die Funktionale kinetischer Energie für beliebige Ladungsverteilungen zu berechnen. Dabei wird nicht von den Elektronendichten sondern von den Orbitalen ausgegangen. Die Kohn-Sham-Orbitale lassen sich durch die Lösung der Kohn-Sham-Gleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V_{eff}(\vec{r}_i) \right\} \psi_k(\vec{r}_i) = \varepsilon_k \psi_k(\vec{r}_i) \quad (15)$$

mit

$$V_{eff}(\vec{r}_i) = V_{ext}(\vec{r}_i) + \int \frac{e\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}_j) \quad (16)$$

bestimmen. Dabei ist $V_{xc}(\vec{r})$ das Austausch-Korrelations-Potenzial.[20] Das Energiefunktional ergibt sich somit durch die kinetische Energie im Referenzsystem und einem Korrekturterm.

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (17)$$

Da die kinetische Energie im Kohn-Sham-Funktional nur für ein System von nicht-wechselwirkenden Elektronen gilt, enthält das Austausch-Korrelationsfunktional neben der dynamischen Elektronenkorrelation auch eine Näherung zur kinetischen Energie.

Diese Gleichung ließe sich im Prinzip exakt lösen. Voraussetzung zur exakten Lösung ist es jedoch, die Austausch-Korrelations-Energie beziehungsweise das Austausch-Korrelations-Potenzial zu kennen.[21] Da dies nicht der Fall ist, müssen Näherungen gemacht werden. Um möglichst genaue Ergebnisse zu erzielen, muss dementsprechend ein passendes Kohn-Sham-Austausch-Korrelationsfunktional $E_{xc}[\rho]$ gefunden werden.[20] Mögliche Ansätze dafür sind die lokale Dichtenäherung (engl. *local density approximation*, LDA) und deren Erweiterung auf die lokale spinabhängige Dichtenäherung (engl. *local spin density approximation*, LSDA). Dabei werden jedoch nur Spin- und Elektronendichte berücksichtigt, wodurch es eher als erste Näherung dient. Bei der generalisierten Gradientennäherung (engl. *general gradient expansion approximation*, GGA) wird ein gradientenkorrigiertes Dichtefunktional verwendet.[22, 23]

3.6 Hybridfunktionale

In den durchgeführten Rechnungen wurden die Hybridfunktionale PBE0 und BH-LYP genutzt.

3.6.1 PBE0

Das PBE0-Funktional kombiniert das auf GGA beruhende PBE-Funktional von Perdew, Burke und Ernzerhof mit einem exakten Austauschterm.[24]

$$E_{xc}^{PBE0} = E_{xc}^{PBE} + \frac{1}{4}(E_x^{HF} - E_x^{PBE}) \quad (18)$$

Das Austausch-Korrelations-Funktional E_{xc}^{PBE} ist eine Kombination aus dem Korrelationsfunktional von Perdew und Wang (PW)[25] und einem neuen Austauschsterm[26]

$$E_z^{PBE} = \frac{bx^2}{1+ax^2} \quad (19)$$

3.6.2 BH-LYP

Beim BH-LYP-Funktional handelt es sich ebenfalls um ein Hybrid-Funktional. Sein Austauschsterm setzt sich zur einen Hälfte aus dem Hartree-Fock-(HF) und zur anderen Hälfte aus der Summe von B88-Austauschsterm und dem Austauschsterm der LDA zusammen. Neben dem Austauschsterm kommt noch ein LYP-Korrelationsterm dazu:

$$E_{xc}^{BHLYP} = \frac{1}{2}(E_x^{HF}[\rho] + E_x^{LDA}[\rho]) + E_c^{LYP}[\rho] \quad (20)$$

Das BH-LYP-Funktional ist das einzige für DFT/MRCI implementierte Funktional.

$$E_{xc}^{BHLYP} = \frac{1}{2}E_x^{HF} + \frac{1}{2}(E_x^{B88}[\rho] + E_x^{LDA}[\rho]) + E_c^{LYP}[\rho] \quad (21)$$

3.7 TDDFT

Die reine Dichtefunktionaltheorie eignet sich nur für die Berechnung von Grundzuständen. Für die Optimierung angeregter Zustände wird die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (engl. time-dependent density functional theory, TDDFT) genutzt. In den Grundzügen entsprechen sich die DFT und die TDDFT. Während die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie jedoch auf dem Hohenberg-Kohn-Theorem

basiert, basiert TDDFT auf dem Runge-Gross-Theorem, welches eine Erweiterung darstellt. Dieses besagt, dass sich für einen gegebenen Anfangszustand die zeitabhängige Elektronendichte und das zeitabhängige externe Potential gegenseitig eindeutig bestimmen.[27] Somit lassen sich Eigenschaften wie die Energie durch das zeitabhängige Dichtefunktional bestimmen. Bei der TDDFT kann für die Minimierung der Energie anders als bei der DFT nicht mehr das Variationsprinzip genutzt werden. Durch die Verwendung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung handelt es sich bei der Energie der TDDFT nicht mehr um eine konservative Größe. Stattdessen kann jedoch das Keldysh Wirkungsfunktional von van Leeuwen genutzt werden, um die quantenchemische Wirkung zu beschreiben.[28]

$$A[\varphi] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi | i\partial_t - \hat{H}(t) | \Psi \rangle \quad (22)$$

3.8 DFT/MRCI

Wie bereits beschrieben, eignet sich die DFT-Methode nicht zur Berechnung von angeregten Zuständen. Neben der beschriebenen TDDFT, kann auch die Multireferenz-Konfigurationswechselwirkung (engl. multi reference configuration interaction, MRCI) zur Berechnung dieser genutzt werden. Diese beruht wie der Name nahe legt auf der Konfigurations-Wechselwirkungs-Methode (engl. configuration interaction, CI). Dabei wird die Korrelationsenergie als Linearkombination verschiedener Konfigurationen dargestellt.[29]

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_a c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b, r<s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c, r<s<t} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (23)$$

Dabei werden die verschiedenen Anregungen und der Grundzustand als einzelne Summanden einbezogen und durch die Koeffizienten c_i entsprechend gewichtet. Bei Einbeziehung aller Anregungen wird diese Methode als Full CI bezeichnet und liefert die exakte Korrelationsenergie. Da eine tatsächliche Betrachtung aller Anregungen einen sehr großen Rechenaufwand bedeuten würde, der allenfalls für sehr kleine Moleküle möglich wäre, werden bei der Anwendung von CI Anregungen weggelassen. Bei der MRCI werden deshalb Anregungen aus verschiedenen Konfigurationen einbezogen. Damit wird ausgeglichen, dass durch die Vernachlässigung von Anregungen einige Konfigurationen stärker und andere schwächer gewichtet werden.

Die DFT/MRCI kombiniert die DFT mit der MRCI. Zur Beschreibung der dynamischen Elektronenkorrelation wird die DFT genutzt, während die statische Elektronenkorrelation durch die MRCI-Methode einfließt.[29] Durch die

Parametrisierung der Hamilton-Matrix im MRCI-Teil wird verhindert, dass die dynamischen Elektronenkorrelationen doppelt mit einbezogen werden. Mit der DFT/MRCI-Methode können somit die Vorteile beider Methoden genutzt und eine gute Genauigkeit erzielt werden. Es ist für die Berechnung von größerer Molekülen und Charge-Transfer-Zuständen geeignet.[30]

Die ursprüngliche, von Grimme und Waletzke entwickelte, Parametrisierung des Hamilton-Operators eignet sich gut für die Beschreibung von einfach angeregten Zuständen. Bei der Berechnung von Elektronenkonfigurationen mit vier offenen Schalen treten jedoch Probleme auf. Aus diesem Grund wurde von Igor Lyskov, Martin Kleinschmidt und Christel M. Marian eine neue Parametrisierung des DFT/MRCI-Hamiltonoperators entwickelt.[31]

3.9 Lösungsmittelleffekte

Gelöste Moleküle können unterschiedlich durch das sie umgebende Lösungsmittel beeinflusst werden. Unter anderem können sich durch verschiedene Lösungsmittel Absorptions- und Emissionsspektrum verändern. Dieses Verhalten wird als Solvatochromie bezeichnet. Besonders die Polarität des Lösungsmittels, die vor allem durch die Dielektrizitätskonstante charakterisiert wird und das Dipolmoment des gelösten Moleküls sind dabei entscheidend. In polaren Lösungsmitteln können polare Zustände, also Zustände mit einem großen Dipolmoment, vom Lösungsmittel stabilisiert werden, wodurch mit steigender Polarität eine Rotverschiebung der Absorptionsbanden auftritt. Dies ist eine positive Solvatochromie. Unpolare Zustände, also solche mit einem kleinen Dipolmoment, werden hingegen nicht durch polare Lösungsmittel stabilisiert. Relativ zu einem polaren Grundzustand kann es zu einer scheinbaren Destabilisierung von unpolaren angeregten Zuständen durch polare Lösungsmittel kommen. Ist im Absorptionsspektrum mit steigender Polarität eine Blauverschiebung erkennbar, so wird dies entsprechend als negative Solvatochromie bezeichnet. Wichtig für derlei Effekte sind sowohl das permanente Dipolmoment als auch das induzierte Dipolmoment. [32]

Wird durch Anregung des Moleküls die Richtung des Dipolmoments verändert, so kommt es zu Solvensrelaxationen. Zunächst ist das Lösungsmittel an den Grundzustand angepasst (vgl. Abbildung 2(a)). Durch Anregung verändert sich dessen Dipolmoment, wodurch abstoßende Wechselwirkungen zwischen Solvens und Solvat entstehen. (vgl. Abbildung 2(b)) Folglich passt sich das Lösungsmittel an den neuen Zustand an, indem es sich umordnet (vgl. Abbildung 2(c)). Relaxiert das

angeregte Molekül zurück in den Grundzustand, kehrt sich sein Dipolmoment erneut um. Die Lösungsumgebung ist noch an den angeregten Zustand angepasst. Somit liegt der neue Grundzustand oberhalb des Ausgangszustandes.

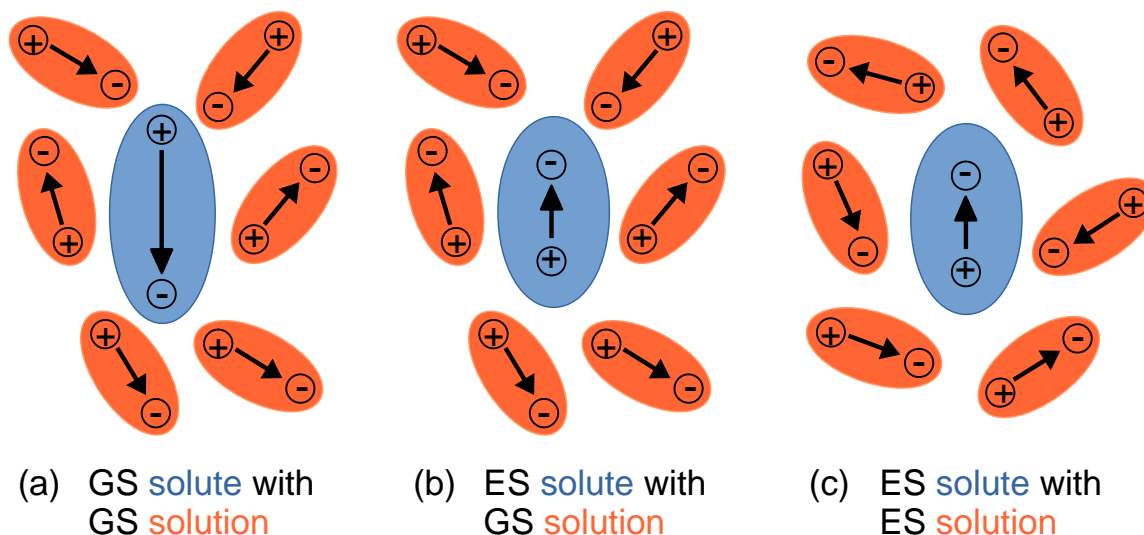


Abbildung 2: Darstellung der Orientierung der Dipole von Lösungsmittelmolekülen (rot) an ein Molekül in Lösung (blau). (a): Lösungsmittel und gelöstes Molekül befinden sich im Grundzustand. (b) das gelöste Molekül befindet sich in einem angeregten Zustand, während das Lösungsmittel noch wie im Grundzustand vorliegt. (c) Lösungsmittel und gelöstes Molekül befinden sich in einem angeregten Zustand. [2]

3.9.1 Conductor-like Screening Model (COSMO)

Ein Modell zur Beschreibung von Lösungsumgebungen ist das Conductor-like screening model (COSMO). Es zählt zu den Kontinuummodellen und stellt das Lösungsmittel folglich als dielektrisches Kontinuum dar, welches durch das Molekül polarisiert wird. Die Wechselwirkungen zwischen Molekül und Lösungsmittel werden dabei auf die elektrostatischen Wechselwirkungen reduziert. Das Lösungsmittel wird folglich durch seine Dielektrizitätskonstante ϵ charakterisiert. Innerhalb des dielektrischen Kontinuums befindet sich das Molekül in einem Hohlraum (engl. *cavity*). [33] Das Kontinuum wird durch das elektrostatische Feld des gelösten Moleküls polarisiert. Durch die dabei entstehenden Abschirmladungen (*screening charges*) auf der Grenzfläche lassen sich die Polarisierung und die Wechselwirkung von Kontinuum und gelöstem Molekül beschreiben. Die Abschirmladung wird dabei anders als bei anderen Modellen nicht iterativ ermittelt. Stattdessen wird zunächst von einer idealen Abschirmladung ausgegangen. Dabei entspricht das Lösungsmittel einem elektrischen Leiter. Mit der Dielektrizitätskonstante ϵ des Lösungsmittels kann so ein Skalierungsfaktor ermittelt werden:

$$f_s(\varepsilon) = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+k} \quad (24)$$

Zunächst wurde dafür $k=0.5$ eingesetzt. Weitere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass in den meisten Fällen genauere Ergebnisse mit $k=0$ erhalten werden können.[34] Die Fehler gegenüber der exakten Beschreibung sind so besonders klein. Bei einem starken Dielektrikum wie Wasser ist der Skalierungsfaktor f_s annähernd eins.

3.9.2 Corrected Linear Response (cLR)

Ein weiteres Kontinuummodell ist das polarizable continuum model (PCM), welches das Lösungsmittel, wie der Name vermuten lässt, als polarisierbares Kontinuum Medium beschreibt, welches durch seine dielektrische Permittivitätskonstante ε charakterisiert wird. Das Molekül wird als verteilte Ladung innerhalb eines Hohlraums („cavity“) im Dielektrikum dargestellt. [9, 34-36]

Um die quantenchemische Beschreibung eines Moleküls, während es angeregt wird oder relaxiert, mit Kontinuummodellen zu kombinieren, wurden zumeist zwei Methoden verwendet. Dies sind die sogenannten zustandsspezifischen (engl. state-specific, SS) und linearen Antwortmodelle (engl. linear response, LR). In beiden Modellen lässt sich idealerweise die Beschreibung der Anregung in Lösung als zweistufiger Prozess darstellen. Im Grundzustand befindet sich das von einem Lösungsmittel umgebene Molekül in einer Gleichgewichtsposition. Von dort aus wird es in einen Zustand i angeregt. Das Lösungsmittel verharrt dabei jedoch im Anfangsgrundzustand. Im zweiten Schritt passt sich die dynamische Komponente der Lösungsmittelpolarisation an die Ladungsdichte des angeregten Moleküls an.

In der LR Beschreibung wird die Antwort R der dynamischen Polarisation des Lösungsmittels durch die Übergangsdichte berechnet. Das LR-Modell ist für Übergänge, die durch eine kleine Änderung der Elektronendichte charakterisiert sind, gut geeignet. Die elektrostatischen Wechselwirkungen von Lösungsmittel und der Dichte des angeregten Zustandes weichen dabei nur in geringem Ausmaß von denen des Grundzustandes ab. Findet hingegen eine große Veränderung und Anpassung der Dichte statt, ist das LR-Schema ungeeignet, da die dichteabhängige Relaxation des Lösungsmittels nicht inbegriffen ist. Eine Methode, welche die TD-Methode mit PCM kombiniert, ist die corrected linear response Theorie (cLR), die in dieser Arbeit verwendet wurde.[1]

Diese basiert auf dem Nutzen des Integralgleichungsformalismus (engl. integral equation formalism, IEF) des PCM um die Lösungsmittelleffekte zu beschreiben und auf einem Störungstheorieansatz der ersten Ordnung um den nicht-linearen Charakter des Problems innerhalb der TDDFT zu nähern.[37] Um das vorher beschriebene Verhalten im Lösungsmittel korrekt wiedergeben zu können, werden in der cLR mehrere Rechnungen hintereinander durchgeführt. Zunächst wird das Molekül angeregt und die Struktur optimiert. Das Lösungsmittel wird anschließend an die optimierte Struktur angepasst, bevor eine Relaxation erfolgt.

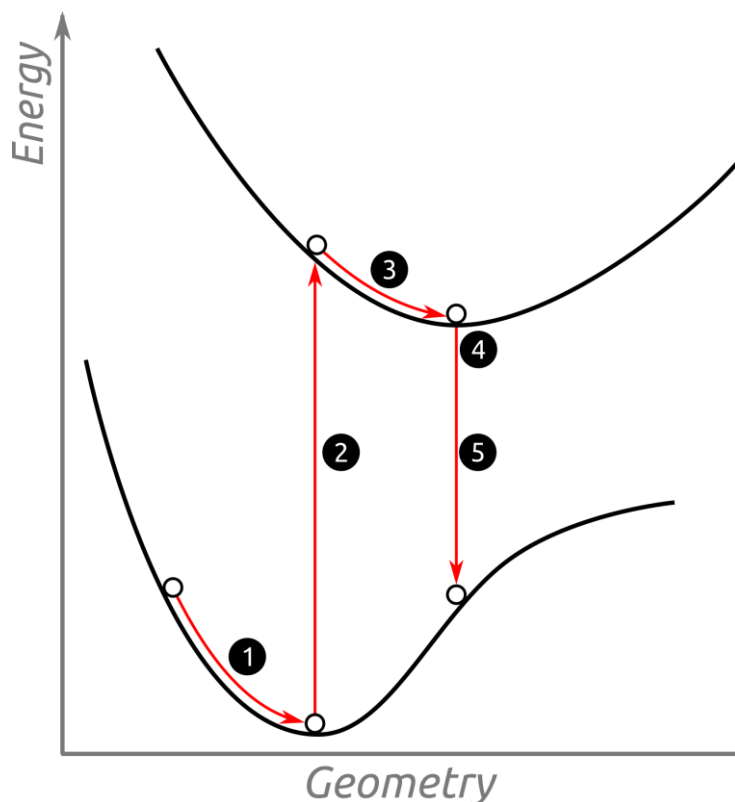


Abbildung 3: Schematische Darstellung der einzelnen Schritte für die Berechnung der Absorption und Fluoreszenz mit cLR. [1]

3.10 Spin-Bahn-Kopplung

Wie der Name bereits sagt, werden von der Spin-Bahn-Kopplung die Wechselwirkungen des Spin eines Teilchens und dem Bahndrehimpuls umfasst. Es handelt sich dabei um einen relativistischen Effekt. Die Kopplungsstärke ist dabei in der vierten Potenz von der Kernladungszahl Z nach Z/r^3 abhängig.

Die Spin-Bahn-Kopplung bewirkt eine Aufspaltung der Energieniveaus und ermöglicht den Übergang zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität, das intersystem crossing (ISC), welches unter nicht-relativistischer Betrachtung verboten wäre. Durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung sind die elektronischen Zustände keine reinen Spin-Zustände mehr, sondern liegen mit gemischtem Spin vor. Bei Zuständen, die energetisch nah beieinander liegen, kann somit ISC erfolgen.[14]

Zur Untersuchung von Spin-Bahn-Effekten muss ein Spin-Bahn-Operator eingeführt werden. Eine Möglichkeit stellt dabei der Breit-Pauli-Spin-Bahn-Operator dar. In der Einteilchen Theorie von Dirac ergibt sich die Spin-Bahn-Kopplung intrinsisch. Für die Betrachtung von Mehrteilchen-Systemen müssen dem Hamilton-Operator jedoch noch weitere Terme hinzugefügt werden. Eine Kombination von Dirac-Termen mit Coulomb-Wechselwirkungen stellt der Dirac-Coulomb-Hamilton-Operator dar.

Beide wurden jedoch als Ausgangspunkte zur Entwicklung geeigneterer Operatoren genutzt. Sie lassen sich beide in einen spin-abhängigen und spin-unabhängigen Teil spalten. In leichten Atomen ist die Spin-Bahn-Kopplung verglichen mit der Coulomb-Wechselwirkung noch gering. Es liegt der nichtrelativistische Grenzfall vor. Es koppeln so zunächst jeweils die einzelnen Spindrehimpulse s_n und Bahndrehimpulse l_n .

$$S = \sum s_i \quad (23)$$

$$L = \sum l_i \quad (24)$$

Der Gesamtspin koppelt mit dem Gesamtbahndrehimpuls zum Gesamtdrehimpuls (Russel-Saunders-Kopplung).

$$J = S + L \quad (25)$$

In schweren Atomen ist die Wechselwirkung zwischen einzelnen Elektronen verglichen mit der Spin-Bahn-Kopplung hingegen gering. Es liegt der relativistische Grenzfall vor. Deshalb koppeln der Spindrehimpuls s und der Bahndrehimpuls l jedes einzelnen Elektrons im Atom zum Drehimpuls j des jeweiligen Elektrons.

$$j_i = s_i + l_i \quad (26)$$

Der Gesamtdrehimpuls hingegen ergibt sich aus der Kopplung der Drehimpulse aller Elektronen (jj-Kopplung).

$$J = \sum j_i \quad (27)$$

Der am meisten genutzte Spin-Bahn-Hamilton-Operator ist der Breit-Pauli-Operator.[38]

$$\hat{\mathcal{H}}_{SO}^{BP} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \sum_i \sum_l \frac{Z_l}{r_{il}^3} (\hat{r}_{il} \times \hat{p}_i) \cdot \hat{s}_i - \frac{1}{2m_e^2 c^2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}^3} (\hat{r}_{ij} \times \hat{p}_i) \cdot (\hat{s}_i + 2s_j) \quad (28)$$

Darin geben i und j das jeweils betrachtete Elektron, Z_l die Kernladung, m_e die Elektronenmasse und c die Lichtgeschwindigkeit an. Der Operator ist in einen Ein-Elektronen und einen Zwei-Elektronen-Term unterteilt. Der Ein-Elektronen-Operator beschreibt die Wechselwirkung des Spin eines Elektron i mit seinem Bahndrehimpuls im Feld eines Kerns l. Der Zwei-Elektronen-Term beschreibt die Wechselwirkung des Spins von Elektron i mit dem elektrischen Feld von Elektron j und die Kopplung des Spin von Elektron i mit dem Bahndrehimpuls von Elektron j und umgekehrt.

Um bei schweren Elementen den Rechenaufwand zu verringern, kann die Mean-Field-Näherung genutzt werden. Dabei werden die Elektronen in den kernnahen Orbitalen festgehalten (frozen core), sowie die Zweielektronenwechselwirkungen der Valenzorbitale über die Spin-Komponenten gemittelt.

3.11 Effektive Kernpotentiale (ECPs)

Werden bei einer Rechnung alle Elektronen berücksichtigt, so werden bei Elementen höherer Perioden schnell ein großer Speicher und eine lange Rechenzeit erforderlich. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, mit Hilfe von effektiven Rumpfpotentialen (engl. effective core potential, ECP) den Rechenaufwand zu verringern. Desweiteren ist es mit dem ECP möglich mit geringem Aufwand einen Teil der relativistischen Korrekturen in die Rechnungen mit einzubeziehen.

Dafür werden die Wechselwirkungen der Rumpfelektronen untereinander und die der Rumpfelektronen mit den Valenzelektronen in einem geeigneten Potential zusammengefasst. Dieses lässt sich wie folgt darstellen:[20]

$$V^{ps}(r) = U_L(r) + \sum_{l=0}^{L-1} [U_l(r) - U_L(r)] P_l \quad (29)$$

Somit müssen nur die Wechselwirkungen der Valenzelektronen untereinander explizit berechnet werden.

Um Spin-Bahn-Kopplung mit effektiven Rumpfpotentialen zu berechnen kann der von Pitzer und Winter beschriebene Hamilton-Operator genutzt werden.[39]

$$\hat{\mathcal{H}}_{SO}(r) = \sum_{l=1}^{l_{max}} \frac{2\Delta V_l(r)}{2l+1} l \cdot s \sum_{m_l=-l}^{+l} |l, m_l\rangle \langle l, m_l| = \sum_{l=1}^{l_{max}} \xi_l(r) l \cdot s \sum_{m_l=-l}^{+l} |l, m_l\rangle \langle l, m_l| \quad (30)$$

Darin wird der Spin-Bahn-Operator wie bei Ermler et al [40] als Differenz zwischen l- und j- abhängigen Pseudopotentialen (REPs) definiert. Diese Differenz wird wiederum durch Linearkombination von Gaußfunktionen angepasst.

4 Technische Details der Rechnungen

Die Startgeometrien der beiden betrachteten Komplexe wurden mit TmoleX erstellt.[41] Diese wurden im Vakuum und in den solvatisierten Grundzuständen mit TURBOMOLE 7.0 [42] unter Verwendung von DFT [43] optimiert. Dabei wurde als Funktional PBE0 genutzt. [22, 26] Als Basissatz wurde für Kupfer der Basissatz cc-pVDZ-PP[44] mit dem Stuttgart-Koeln MCDHF RSC ECP[45] gewählt. Für die anderen Atome wurde def-SV(P)[46, 47] als Basissatz genutzt. Ausgehend von den optimierten Strukturen des Grundzustandes wurden die angeregten Zustände mit DFT[43] und TDDFT[48] des TURBOMOLE-Programms [42] optimiert. Zur Solvatisierung in THF wurde zunächst das Conductor Like Screening Model (COSMO) genutzt. Die Dielektrizitätskonstante wurde auf 7.58 (298 K) gesetzt.[49] Dieses ist jedoch für die TDDFT-Berechnungen in der Turbomole Version 7.0 nicht implementiert. Für die mit COSMO solvatisierten Komplexe wurde deshalb zur Optimierung der angeregten Zustände die Version 5.10 von Turbomole genutzt.[42] Um eine bessere Beschreibung der Lösungsumgebung zu erhalten, wurden die Geometrien außerdem mit gaussian 16[50] optimiert, um sie auch mittels corrected Linear Response (cLR) Methode solvatisieren zu können.[37]

An den optimierten Strukturen wurden DFT/MRCI-Rechnungen durchgeführt.[29, 51] Dabei wurde der von Igor Lyskov, Martin Kleinschmidt und Christel M. Marian neu parametrisierte DFT/MRCI-Hamiltonoperator verwendet.[31] Als Parameter wurden für den CuCl(CAAC)-Komplex von der Grundzustandsgeometrie ausgehend im Vakuum und in THF mit COSMO sowohl standard- als auch tight-Parameter genutzt. Für alle weiteren DFT/MRCI-Rechnungen wurden nur standard-Parameter verwendet. Dabei wurde BH-LYP [52, 53] als Funktional eingestellt. Für alle Rechnungen wurden jeweils mit 30 Singulett- und Triplettwurzeln gerechnet. Der Threshold wurde bei allen zunächst auf 0.8 eingestellt. Für die standard-Parameter wurde der Threshold beim dritten bzw. vierten Durchlauf auf 1.0 hochgesetzt. Für den CuCl(CAAC)-Komplex wurden jeweils die untersten 27 und die obersten 90 Orbitale eingefroren. Beim Cu(CAAC)₂-Komplex wurden die unteren 46 und die oberen 252 Orbitale eingefroren.

Anhand der DFT/MRCI-Rechnungen der Grundzustandsgeometrien wurden Absorptionsspektren erstellt. Mit plotter wurde eine Gaußverbreiterung durchgeführt und das Spektrum anschließend mit Gnuplot dargestellt.[54]

Für den $\text{Cu}(\text{CAAC})_2$ -Komplex wurde außerdem im Grundzustand ein Torsionsscan durchgeführt. Dieser ist mit nummerierten Atomen in Abbildung 46 dargestellt. Die mit Turbomole optimierte Vakuumsgeometrie des Grundzustandes wurde mit Spartan[55] geöffnet. Der Winkel $\text{N}(70)\text{-C}(90)\text{-C}(11)\text{-N}(7)$ wurde festgehalten und auf 0° bis 360° in 10° Schritten eingestellt. Durch die sterisch anspruchsvollen CAAC-Liganden kommen sich die Methylgruppen bei den Winkeln unter 150° und über 210° sehr nah, so dass zu weiteren Berechnung ein Bereich von 150° bis 210° ausgewählt wurde. Die erstellten Geometrien wurden mit eingefrorenem Winkel $\text{N}(70)\text{-C}(90)\text{-C}(11)\text{-N}(7)$ erneut mit Turbomole 7.0 optimiert und an den optimierten Strukturen wurden ebenfalls wie zuvor beschrieben DFT/MRCI-Rechnungen durchgeführt. Das Konvergenzkriterium wurde dabei auf 6 und die Gittergröße auf m4 gestellt.

Um zu überprüfen, ob es sich bei den optimierten Strukturen tatsächlich um Minima handelt, wurden eine Schwingungsanalyse des SNF-Programms durchgeführt.[56, 57] Die dabei erhaltenen mopac-Dateien wurden außerdem als Input für die Berechnung mit VIBES [58] genutzt, die wiederum für die Berechnung der ISC, RISC und Phosphoreszenzratenkonstanten sowie der Franck-Condon-Spektren benötigt wurden. Die Rechnungen wurden für Raumtemperatur mit einem Zeitintervall von 3 ps, 65536 Punkten und einem Dämpfungsfaktor von 10 cm^{-1} durchgeführt. Mit den damit erhaltenen Daten wurden unter Verwendung von Gnuplot[54] die entsprechenden Emissionsspektren dargestellt.

Für die Berechnung der Ratenkonstanten der verschiedenen Übergänge ist ebenfalls eine Berechnung der Spin-Bahn-Kopplung von Nöten gewesen. Ausgehend von den DFT/MRCI- und TDDFT-Rechnungen wurden die Spin-Bahn-Ein-Elektronen-Integrale mit SOMF erstellt.[59] Für die DFT/MRCI-Rechnungen wurde anschließend SPOCK.CI verwendet, um die entsprechenden Spin-Bahn-Matrixelemente zu erhalten.[19] Für die Rechnungen mit TDDFT wurde SPOILER verwendet. Die Phosphoreszenzraten wurden mit dem MRSOCI-Ansatz ebenfalls mit Hilfe des SPOCK.CI-Programms erstellt.[19]

Zur Darstellung der optimierten Geometrien, Molekülorbitale (MOs) und Differenzdichten wurde das Programm Jmol verwendet.[60]

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 CuCl(CAAC)

5.1.1 S_0 -Geometrie

5.1.1.1 Struktur

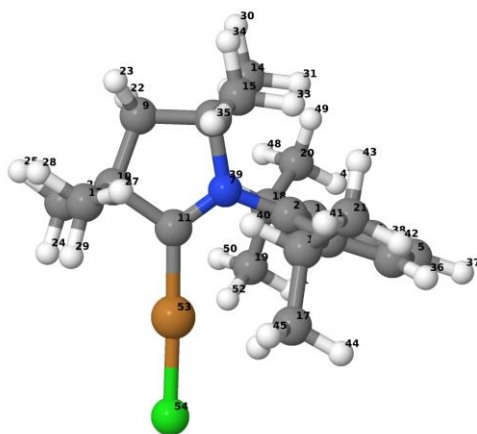


Abbildung 4: optimierte Grundzustandsgeometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes im Vakuum.

Die optimierten S_0 -Geometrien des CuCl(CAAC)-Komplexes im Vakuum und in THF zeigen nur geringe Abweichungen voneinander. Die Bindungslängen variieren um maximal 0.03 \AA und auch die Bindungswinkel weichen um maximal 1.1° voneinander ab. Sowohl die Rechnung mit COSMO, als auch die mit PCM zeigen die größte Abweichung von 0.8° bzw. 1.1° im Winkel C(11)-Cu(53)-Cl(54). In diesem Winkel zeigt sich mit 0.3° Unterschied auch die größte Abweichung zwischen den beiden solvatisierten Strukturen. Die restlichen Winkel der solvatisierten Strukturen weichen um maximal 0.1° voneinander ab. Zu weiteren Abweichungen zwischen der Struktur im Vakuum und denen in THF kommt es vor allem bei den Winkeln, in denen ein Stickstoffatom beteiligt ist. Diese liegen zwischen 0.3° bis 0.7° .

Bei der Solvatisierung mit dem PCM-Modell zeigen die Bindungslängen im Vergleich zur Rechnung mit COSMO lediglich eine Verkürzung zwischen C(18) und C(19) um 0.01 \AA . Die weiteren Bindungen sind mit beiden Solvatisierungsmodellen gleich lang. Die mit PCM optimierte Struktur weicht insgesamt etwas weniger von der im Vakuum ab, als diejenige die mit COSMO solvatisiert wurde. Die Bindungswinkel und -längen,

die Abweichungen zwischen den einzelnen Strukturen aufweisen, sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Tabelle 1: Bindungslängen des CuCl(CAAC)-Komplexes im Vakuum, THF und der Kristallstruktur des CuBr(CAAC)-Komplexes, die Abweichungen zueinander zeigen.

Bindung	Vakuum	COSMO	Kristallstruktur
Cu53-Cl54/ Cu2-Br1	2,09	2,12	(2,23)
C11-Cu53	1,86	1,87	1,88
N7-C11	1,31	1,31	1,3
C10-C11	1,52	1,51	1,52
C9-C10	1,54	1,54	1,55
N7-C8	1,51	1,52	1,54
C2-N7	1,44	1,44	1,46
C2-C3	1,41	1,41	1,4
C4-C5	1,39	1,39	1,38
C5-C6	1,39	1,39	1,38
C8-C14	1,53	1,52	1,53
C16-C17	1,53	1,53	1,54
C18-C19	1,53	1,52	1,53

Tabelle 2: Bindungswinkel des CuCl(CAAC)-Komplexes im Vakuum, THF und der Kristallstruktur des CuBr(CAAC) mit den größten Abweichungen zueinander.^[1]

Bindungswinkel	Vakuum	COSMO	Kristallstruktur
C11-Cu53-Cl54/ C11-Cu53-Br54	178,4	177,3	(172,9)
N7-C11-Cu53	126,1	126,1	129,4
C10-C11-Cu53	124,9	124,6	121,7
C2-N7-C8	121,7	122,1	120,5
C2-N7-C11	122,1	122	123,2
C10-C11-N7	109	109,4	108,9
C8-N7-C11	116,2	115,9	

Die berechneten optimierten Geometriedaten im Vakuum des CuCl(CAAC)-Komplexes wurden außerdem mit den Kristallstrukturdaten des CuBr(CAAC)-Komplexes verglichen. Da in der Kristallstruktur jedoch ein Bromatom anstatt eines Chloratoms an das Kupfer bindet, sind die Cu-X Bindungslänge und der C(11)-Cu(53)-X Winkel nicht vergleichbar und bleiben außen vor.

Die betrachteten Bindungen zeigen eine maximale Abweichung der Bindungslänge von 0.03 Å. Die Winkel N(7)-C(11)-Cu(53) und C(10)-C(11)-Cu(53) weichen um

[1] Bei der betrachteten Kristallstruktur handelt es sich um die des CuBr(CAAC)-Komplexes. Dabei bindet anstatt eines Chloratoms ein Bromatom an das Kupferatom.

jeweils 3° von der berechneten Vakuumsstruktur ab. Alle anderen Winkel zeigen geringere Abweichungen. Die Bindungslängen und -winkel mit den größten Unterschieden zwischen der berechneten Vakuumsstruktur und der Kristallstruktur sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 dargestellt.

5.1.1.2 DFT/MRCI

Bei den mit DFT/MRCI berechneten Energien treten, anders als bei den Geometriedaten neben den Unterschieden zwischen den Berechnungen im Vakuum und Lösungsmittel, auch größere Unterschiede zwischen den beiden Solvatisierungsmodellen auf.

Auf Grundlage der DFT/MRCI-Rechnungen wurden die Absorptionsspektren erstellt. Beim Vergleich der Spektren im Vakuum, fällt eine Blauverschiebung des Spektrums mit tight-Parametern gegenüber dem mit standard-Parametern auf. Auch die Intensitäten zwischen den Rechnungen mit den beiden Parametersätzen unterscheiden sich deutlich. In Abbildung 465 sind beide Spektren zusammen mit dem experimentellen Spektrum dargestellt.

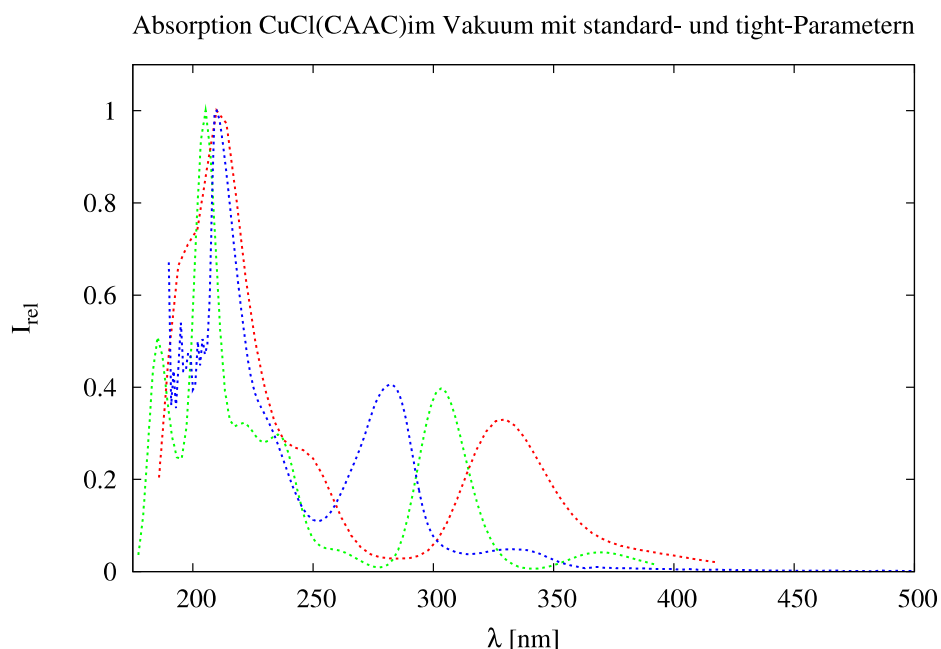


Abbildung 5: Berechnete Absorptionsspektren des CuCl(CAAC)-Komplexes im Vakuum mit tight- (grün) und standard-Parametern (rot), sowie dem experimentellen Spektrum in THF (blau)[4].

Beide Rechnungen zeigen eine starke Abweichung zu dem in THF gemessenen experimentellen Spektrum. Um die berechneten Werte mit dem Experiment besser vergleichen zu können, wurde die optimierte Geometrie wie beschrieben mit COSMO

und PCM in THF solvatisiert. Die Strukturen in THF wurde ebenfalls optimiert und an den optimierten Strukturen DFT/MRCI-Rechnungen durchgeführt. Für die Solvatisierung mit COSMO wurden ebenfalls beide Parametersätze genutzt. Die berechneten Spektren mit COSMO in THF sind mit den verschiedenen Parametersätzen ebenfalls zueinander verschoben. Das berechnete Spektrum mit Standard-Parametern an der mit COSMO in THF optimierten Struktur stimmt jedoch sowohl in den Intensitäten als auch in der Lage der Absorptionsmaxima und im groben Verlauf gut mit dem experimentell bestimmten Absorptionsspektrum überein (vgl. Abbildung 3). Im Experiment wurden die ersten Werte bei 190 nm gemessen. Aus diesem Grund wurden für die Erstellung der Spektren auch diejenigen berechneten Werte ausgeschlossen, die eine geringere Wellenlänge aufweisen. Die Standardparameter scheinen sich besser für die DFT/MRCI-Rechnungen der betrachteten CuCAACI-Komplexe zu eignen. Für weitere Rechnungen wurden deshalb ausschließlich die Standardparameter verwendet.

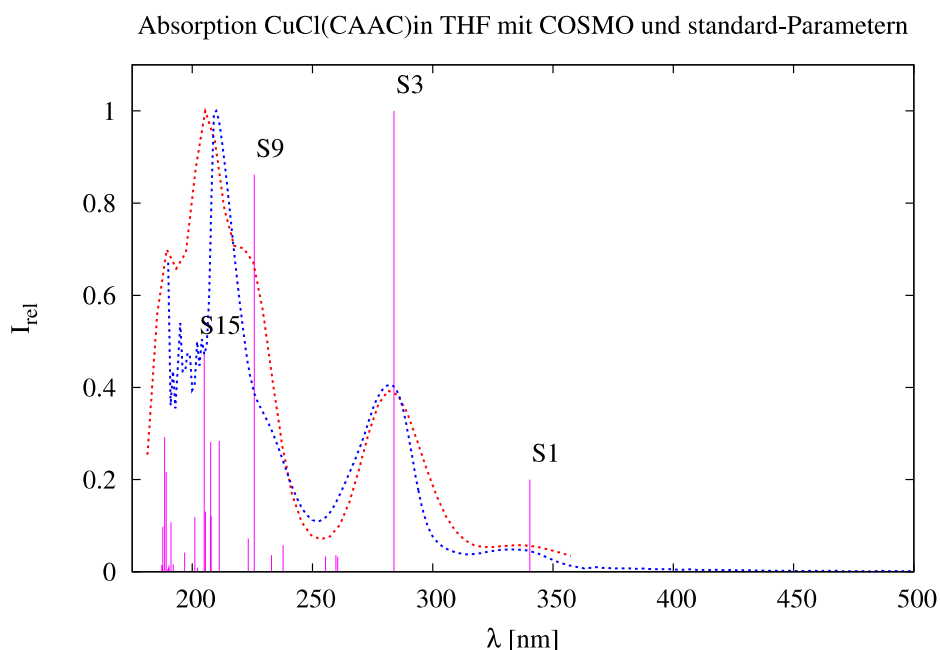


Abbildung 6: Experimentelles (blau)[4] und mit standard-Parametern berechnetes (rot) Absorptionsspektrum des CuCL(CAAC)-Komplexes in THF mit den berechneten Oszillatorstärken (pink) der Übergänge von S_0 in die entsprechend gekennzeichneten Zustände.

Beim Vergleich der Spektren im Vakuum und in THF wird deutlich, dass ein großer Lösungsmittelleffekt vorliegt. Das Spektrum mit der mit COSMO erstellten Lösungsumgebung stimmt sowohl in seiner Intensität als auch in seinem Verlauf gut mit dem des Experiments überein. In Abbildung 6 sind außerdem noch die entsprechenden relativen Oszillatorstärken der einzelnen Anregungen in rosa

dargestellt. Anhand dieser wird ersichtlich, dass das kleinere, bei 340 nm auftretende Maximum der Spektren der Anregung vom S_0 - in den S_1 -Zustand entspricht. Die größte Oszillatorstärke hat die S_0 - S_3 -Anregung bei 296 nm. Dort liegt ebenfalls sowohl im berechneten als auch im experimentellen Spektrum ein Maximum vor, dessen Intensität deutlich höher ist, als die des zuvor beschriebenen Maximums. Die größte Intensität weist das Spektrum hingegen bei 205 nm auf. In diesem Bereich liegen mehrere Anregungen näher beieinander als bei den anderen Maxima. Das mit PCM erstellte Spektrum ist leicht rot verschoben gegenüber dem mit COSMO. Die Gauß-Verteilung mit PCM weist bei etwa 210 nm ein Maximum mit gleicher Intensität wie das des Experiments auf, während dieses Maximum im Spektrum von COSMO, gegenüber dem des Experiments, leicht blau verschoben ist.

Absorption CuCl(CAAC) in THF mit COSMO(rot) und PCM(gruen) mit standard-Param

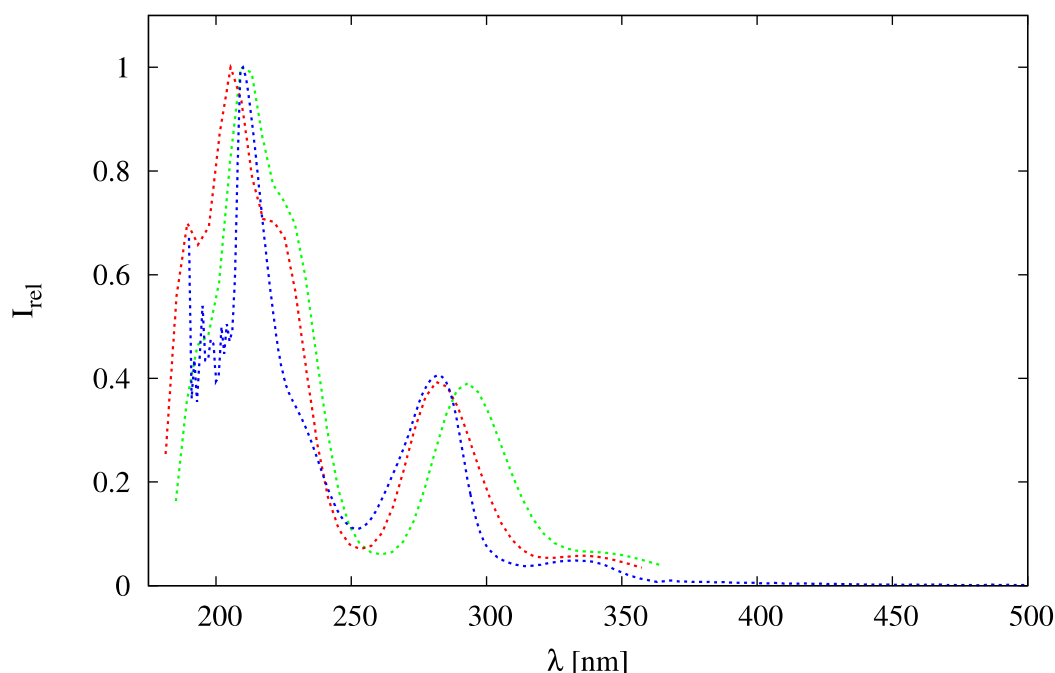


Abbildung 7: Vergleich der Absorptionsspektren des CuCl(CAAC)-Komplexes nach der Solvatatisierung in THF mit COSMO (rot) und PCM (grün) mit dem experimentellen Spektrum des Komplexes in THF (blau)[4].

In Tabelle 3 sind Singulettanregungen aus der S_0 -Geometrie im Vakuum und mit den beiden Parametersätzen aufgeführt. Es sind die Anregungen der ersten vier Singulettzustände sowie die Anregungen, die eine Oszillatorstärke größer als 0.02 aufweisen, aufgeführt.

besitzt den größten Teil seiner Elektronendichte am Kupfer. Das LUMO+1 hat seine Elektronendichte hingegen hauptsächlich am Phenylring des CAAC-Liganden.

modelliert
Standard 1.1 700 000000 alpha
Standard 1.1 700 000000 alpha
Standard 1.1 700 000000 alpha
Occupancy = 2

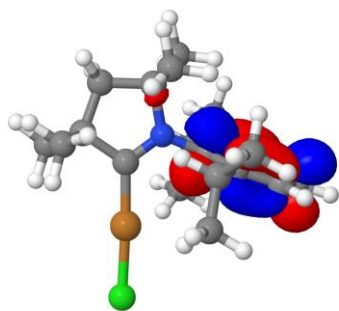


Abbildung 4: LUMO+1 der optimierten S_0 -Geometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes in THF (COSMO).

modelliert
Standard 1.1 700 000000 alpha
Standard 1.1 700 000000 alpha
Standard 1.1 700 000000 alpha
Occupancy = 2

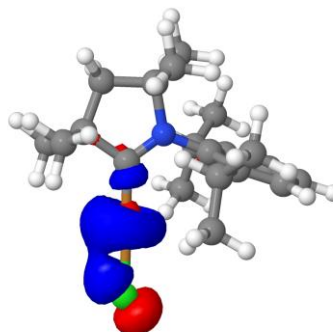


Abbildung 15: HOMO-2 der optimierten S_0 -Geometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes im Vakuum.

modelliert
Standard 1.1 700 000000 alpha
Standard 1.1 700 000000 alpha
Standard 1.1 700 000000 alpha
Occupancy = 2

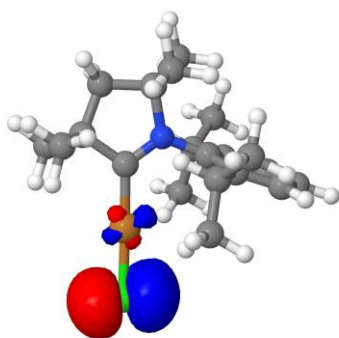


Abbildung 5: HOMO-1 der optimierten S_0 -Geometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes im Vakuum.

modelliert
Standard 1.1 700 000000 alpha
Standard 1.1 700 000000 alpha
Standard 1.1 700 000000 alpha
Occupancy = 2

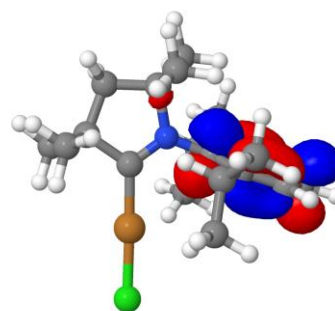


Abbildung 17: LUMO+1 der optimierten S_0 -Geometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes im Vakuum.

Das HOMO in THF mit COSMO entspricht im Vakuum eher dem HOMO-2. Aus diesem Grund entspricht die Anregung in den S_9 -Zustand in THF eher der Anregung in den S_8 -Zustand im Vakuum, bei der der Übergang von HOMO-2 in LUMO+1 erfolgt. Die Oszillatorstärke dieser Anregung ist mit 0.044 auch deutlich größer als die der Anregung in den S_9 -Zustand. Dennoch ist die Oszillatorstärke der Anregung in den S_9 -Zustand in THF mit 0.105 deutlich größer. Die Anregung in den S_8 -Zustand im Vakuum hat auch Anteile des Übergangs von HOMO-1 in LUMO+1. Das HOMO-1 hat p-Charakter am Chlor und d_{yz} -Charakter am Kupfer. Das LUMO+1 hat hingegen π^* -Charakter am Phenylring des CAAC-Liganden. Im Vakuum beträgt die Oszillatorstärke der Anregung in den S_9 -Zustand nur 0.14 und unterscheidet sich darin nur geringfügig von der Anregung in den S_{10} -Zustand. Die Zusammensetzung der beiden Übergänge zeigt hingegen größere Unterschiede. Bei Anregung in den S_9 -Zustand findet ein Übergang von HOMO-2 und zu einem kleineren Anteil von HOMO-1 ins LUMO+2 statt. Der Übergang von HOMO-3 ins LUMO hat einen Anteil von 83% an der Anregung in den S_{10} -Zustand.

Bei allen betrachteten Übergängen liegt nur eine geringe Überlappung der Elektronendichte vor. Bei den für das Absorptionsspektrum wichtigen Anregungen liegt somit eine Übertragung der Ladung von Chlor und Kupfer auf den Liganden (engl. Halide/Metal-to-Ligand Charge Transfer, XMLCT) vor.

modelliert
Standard 1.7 100 11/2015 alpha
Energie = -102242727.1 eV
Occupancy = 2
Occupancy = 0

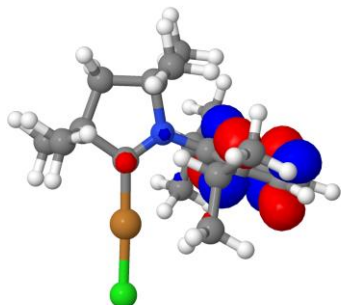


Abbildung 18: LUMO+2 der optimierten S_0 -Geometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes im Vakuum.

modelliert
Standard 1.7 100 11/2015 alpha
Energie = -102242727.1 eV
Occupancy = 2
Occupancy = 0

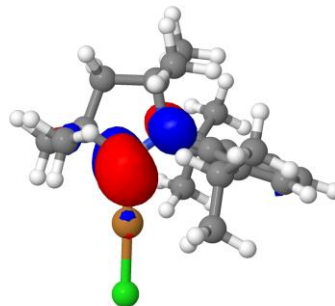


Abbildung 19: LUMO der optimierten S_0 -Geometrie der CuCl(CAAC)-Komplexes im Vakuum.

modelliert
Standard 1.7 100 11/2015 alpha
Energie = -102242727.1 eV
Occupancy = 2
Occupancy = 0

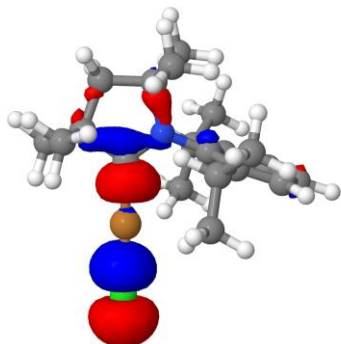


Abbildung 20: HOMO-5 der optimierten S_0 -Geometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes im Vakuum.

modelliert
Standard 1.7 100 11/2015 alpha
Energie = -102242727.1 eV
Occupancy = 2
Occupancy = 0

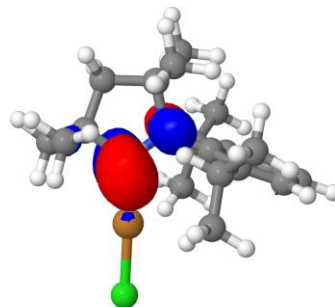


Abbildung 21: LUMO der optimierten S_0 -Geometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes in THF (COSMO).

Den Hauptanteil an der S_0 - S_1 -Anregung im Vakuum hat der HOMO-2-LUMO-Übergang. Dieser wird durch den HOMO-1-LUMO-Übergang verstärkt und durch den HOMO-5-LUMO-Übergang geringfügig abgeschwächt. Während in HOMO und HOMO-2 die Elektronendichte hauptsächlich an Chlor und Kupfer liegt, hat das HOMO-5 auch Elektronendichte im CAAC-Liganden. Die Anteile an der Anregung sind jedoch deutlich geringer. Das HOMO-2 weist einen d_{z^2} -Charakter am Kupfer und p-Charakter am Chlor auf. Im LUMO liegt am C(11) und Stickstoff π^* -Charakter und am Kupfer ein sehr geringer Teil d^*_{xz} -Charakter vor. Bei dieser Anregung wird Ladung vom Chlor und Kupfer auf den CAAC-Liganden übertragen.

In THF liegt der Hauptanteil der S_0 - S_1 -Anregung hingegen im HOMO-LUMO-Übergang. Somit wird die Elektronendichte aus dem d_{z^2} -Orbital des Kupfers und p-

Bei den Berechnungen in THF entspricht diese Anregung hauptsächlich dem HOMO-2-LUMO-Übergang. Das HOMO-2 der COSMO-Rechnung entspricht dem HOMO der Rechnung im Vakuum. Das LUMO in THF entspricht dem im Vakuum. Der ebenfalls beteiligte HOMO-10-LUMO-Übergang wird durch den entgegengesetzt wirkenden HOMO-8-LUMO-Übergang weitestgehend ausgelöscht. Die Differenzdichten im Vakuum (Abbildung 22) und in THF (Abbildung 23) verdeutlichen, dass eine Übertragung der Elektronen zu großen Teilen aus dem d_{xz} -Orbital am Kupfer und dem p-Orbital des Chlors in die π^* -Orbitale von C(10), C(11) und N(7) erfolgt. Es liegt also XMLCT vor.

molpro input
Molart 1.1 100 0.12000 alpha
Energy = -0.21278126 a.u.
Occupancy = 2

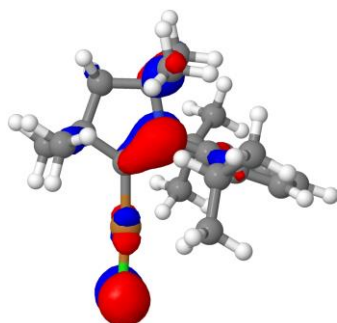


Abbildung 26: HOMO-8 der optimierten S_0 -Geometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes in THF (COSMO).

molpro input
Molart 1.1 100 0.12000 alpha
Energy = -0.21211687 a.u.
Occupancy = 2

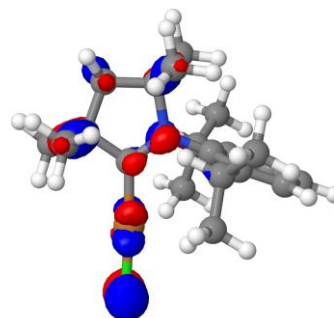


Abbildung 27: HOMO-10 der optimierten S_0 -Geometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes in THF (COSMO).

Im Grundzustand besitzt der CuCl(CAAC)-Komplex im Vakuum ein Dipolmoment von 9.49 Debye. Durch Anregung in den S_1 -Zustand sinkt es auf 3.77 Debye. In der mit COSMO erstellten THF-Umgebung liegt das Dipolmoment des Grundzustandes hingegen bei 4.77 Debye. Wird das Molekül angeregt, so steigt das Dipolmoment. Die einzige Ausnahme stellt der S_{24} -Zustand dar, in dem das Dipolmoment mit 4.66 Debye niedriger ist. Besonders stark ist das Dipolmoment im S_8 -Zustand. Für den Komplex im Vakuum lässt sich kein solcher Trend feststellen.

5.1.2 S₁-Geometrie

5.1.2.1 Struktur

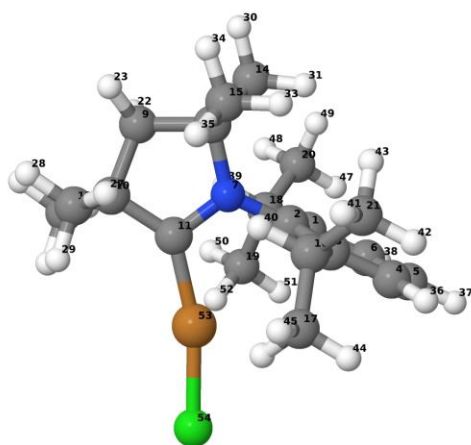


Abbildung 28: optimierte S₁-Geometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes im Vakuum.

Beim Vergleich der Grundzustandsstruktur mit der ersten angeregten Singulettstruktur im Vakuum treten Unterschiede von bis zu 0.07 Å in den Bindungslängen und bis zu 12° in den Bindungswinkeln auf. Die größten Abweichungen weisen die Bindungswinkel mit Kupfer auf. Die Abweichung zwischen den Winkeln C2-N7-C8 und C2-N7-C11 sind mit 7° bzw. 5° ebenfalls deutlich größer als die restlichen Bindungswinkelunterschiede. Die C(11)-N(7)-Bindung im S₁-Zustand wird verglichen mit dem Grundzustand um 0.07 Å länger. Dies ist die stärkste Bindungslängenänderung und zeigt sich auch in den Differenzdichten, die in Abbildung 29 und Abbildung 30 dargestellt sind.

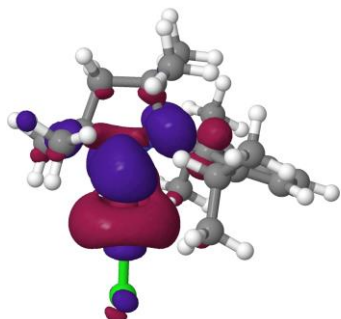


Abbildung 29: S₁-S₀-Differenzdichte des CuCl(CAAC)-Komplexes ausgehend von der S₀-Geometrie.

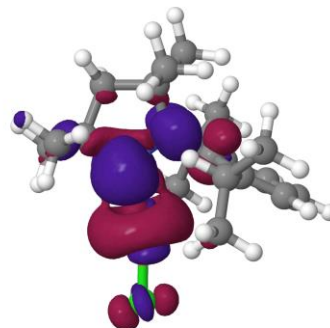


Abbildung 30: S₁-S₀-Differenzdichte des CuCl(CAAC)-Komplexes ausgehend von der S₁-Geometrie im Vakuum.

Diese zeigen, dass die sich im Grundzustand hauptsächlich im d_{z^2} -Orbital des Kupferatoms befindende Elektronendichte auf die π^* -Orbitale von C(11) und N(7) übertragen wird. Dieses Verhalten spiegelt sich entsprechend auch in den MOs wieder. Den Hauptanteil der S_0 - S_1 -Anregung aus der S_0 -Geometrie ausgehend ist mit einem Koeffizienten von 0.82 auf den HOMO-2-LUMO-Übergang zurückzuführen. Während es sich beim HOMO-2-Orbital um ein d_{z^2} -Orbital am Kupfer mit geringen π -Anteilen an C₁₁ und Cl handelt, zeigt das LUMO-Orbital einen π^* -Charakter zwischen C₁₁ und N₇. Durch die antibindende Wechselwirkung der beiden p-Orbitale wird die Bindung verlängert.

molpro input
 Version 1.0.0-10012015.alpha
 Energy = -0.21249014 eV
 Normfactor = 1.00
 Occupancy = 2

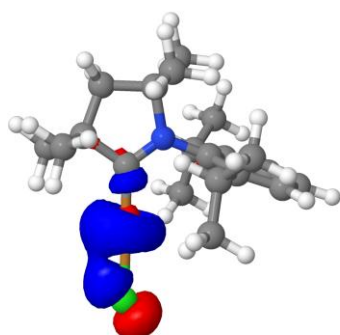


Abbildung 31: HOMO-2 des CuCl(CAAC)-Komplexes der S_0 -Geometrie im Vakuum.

molpro input
 Version 1.0-10012015.alpha
 Energy = -0.077228176 eV
 Normfactor = 1.0
 Occupancy = 0

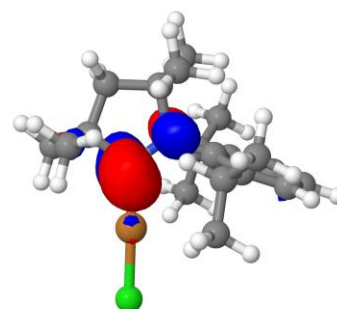


Abbildung 32: LUMO des CuCl(CAAC)-Komplexes der S_0 -Geometrie im Vakuum.

molpro input
 Version 1.0-10012015.alpha
 Energy = -0.21249014 eV
 Normfactor = 1.0
 Occupancy = 2

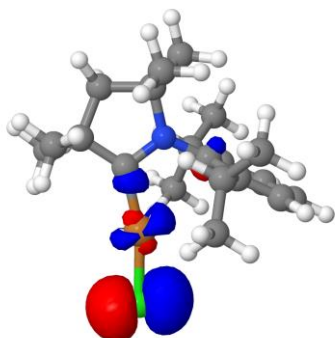


Abbildung 33: HOMO des CuCl(CAAC)-Komplexes der S_1 -Geometrie im Vakuum.

molpro input
 Version 1.0-10012015.alpha
 Energy = -0.022481222 eV
 Normfactor = 1.0
 Occupancy = 0

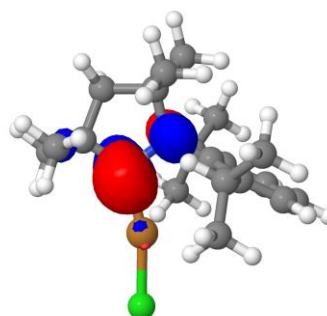


Abbildung 34: LUMO des CuCl(CAAC)-Komplexes der S_1 -Geometrie im Vakuum.

Den größten Unterschied der Bindungslängen in THF und im Vakuum weist die Bindung zwischen Kupfer und Chlor auf. In THF wird diese 0.03 Å länger, die C(11)-Cu-Bindung wird hingegen um 0.02 Å kürzer. Die Bindungswinkel weichen, abgesehen vom Cl-Cu-C-Winkel, in den verschiedenen Strukturen um weniger als 3° voneinander ab. In der mit cLR solvatisierten Struktur ist der Cl-Cu-C-Winkel um 7° größer als in der optimierten Vakuumsstruktur. Die anderen beiden Winkel an denen

ein Stickstoffatom beteiligt ist, weichen um etwa 2° voneinander ab. Die restlichen Winkel haben hingegen eine Abweichung von maximal 1° zueinander. In Tabelle 5 sind die Winkel mit den größten Abweichungen der verschiedenen Umgebungen aufgeführt. Tabelle 4 zeigt die Bindungslängen, die Abweichungen zwischen Vakuum und THF aufweisen.

Tabelle 4: Bindungslängen der optimierten S₁-Geometrien des CuCl(CAAC)-Komplexes im Vakuum und in THF.

	Bindungslängen [Å]	
	Vakuum	PCM
Cu53-C154	2,12	2,15
C11-Cu53	1,9	1,88
N7-C11	1,38	1,37
C9-C10	1,55	1,55
C1-C2	1,42	1,43
C2-C3	1,42	1,42
C10-C12	1,54	1,53

Tabelle 5: Bindungswinkel der optimierten S₁-Geometrien des CuCl(CAAC)-Komplexes im Vakuum und in THF.

	Bindungswinkel	
	Vakuum	cLR
C11-Cu53-C154	166,8	173,4
N7-C11-Cu53	114,2	112,2
C10-C11-Cu53	135,6	137,3
C2-N7-C8	128,5	130,3
C2-N7-C11	117,3	115,2
C10-C11-N7	110,2	110,5
N7-C8-C9	100,2	100
C8-N7-C11	114,2	114,3
C8-C9-C10	107,8	108,2
C9-C10-C11	101,6	101
C1-C18-C19	110,9	111,2
C1-C18-C20	112,5	112,2
C3-C16-C21	112,4	112,1
C3-C16-C17	111	111,2
C9-C10-C13	112,3	111,1
C9-C10-C12	111	112,4

5.1.2.2 DFT/MRCI

Ausgehend von der optimierten S₁-Geometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes war es nicht möglich mit VIBES ein auf dem harmonischen Oszillatormodell basierendes, schwingungsaufgelöstes Emissionsspektrum zu berechnen. Relativ zu den in THF

gemessenen Spektren ist eine Blauverschiebung zu beobachten. Im Vakuum liegt die Grundzustandsenergie so bei -1491.612813 Hartree. Bei der Solvatisierung mit PCM beträgt die Grundzustandsenergie -1491.647300 Hartree. Somit liegt eine Energiedifferenz zwischen S_0 - und S_1 -Zustand im Vakuum von 2.53 eV und in THF mit cLR von 2.51 eV vor. Somit liegt eine leichte Rotverschiebung der cLR-Rechnung gegenüber der Rechnung im Vakuum vor.

An der S_1 -Geometrie liegt der Hauptanteil der S_0 - S_1 -Anregung im HOMO–LUMO-Übergang. Das HOMO in der S_1 -Geometrie hat wie das HOMO im Grundzustand d_z^2 -Charakter am Kupfer, p-Charakter am Chlor und π -Charakter an C(11). In der S_1 -Geometrie liegt außerdem noch Elektronendichte mit π -Charakter an C(1), C(2), C(3) und C(5) vor. Das LUMO hat π^* -Charakter am Stickstoff und C(11) und entspricht dem der S_0 -Geometrie. Ebenfalls beteiligt an dieser Anregung sind die Übergänge vom HOMO-2 und HOMO-5 ins LUMO. Das HOMO-2 hat d_z^2 -Charakter am Kupfer und p-Charakter am Chlor. Im HOMO-5 liegt ebenfalls d_z^2 -Charakter am Kupfer und p-Charakter am Chlor vor hinzu kommt jedoch noch π -Charakter am CAAC-Liganden.

modelliert
Methode: TPSSh
Basis: 6-311++(2f,2d) alpha
Solvent: THF
Temperature: 298.15 K
Occupancy: 2

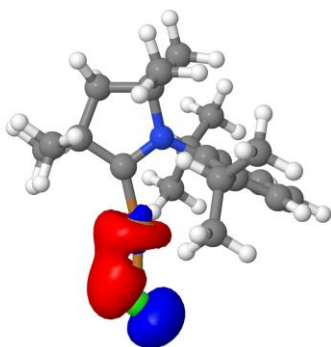


Abbildung 35: HOMO-2 des CuCl(CAAC)-Komplexes der S_1 -Geometrie im Vakuum.

modelliert
Methode: TPSSh
Basis: 6-311++(2f,2d) alpha
Solvent: THF
Temperature: 298.15 K
Occupancy: 2

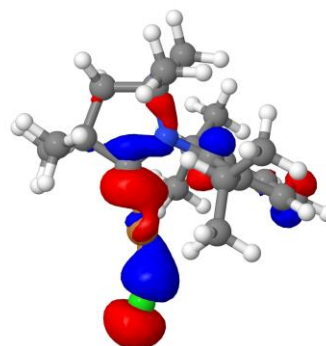


Abbildung 36: HOMO-5 des CuCl(CAAC)-Komplexes der S_1 -Geometrie im Vakuum.

modelliert
Methode: TPSSh
Basis: 6-311++(2f,2d) alpha
Solvent: THF
Temperature: 298.15 K
Occupancy: 2

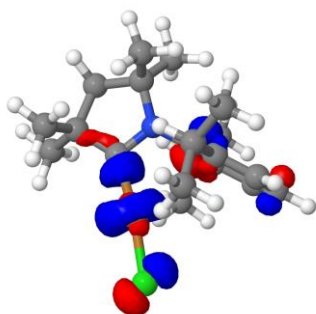


Abbildung 37: HOMO des CuCl(CAAC)-Komplexes der S_1 -Geometrie in THF (cLR).

modelliert
Methode: TPSSh
Basis: 6-311++(2f,2d) alpha
Solvent: THF
Temperature: 298.15 K
Occupancy: 2

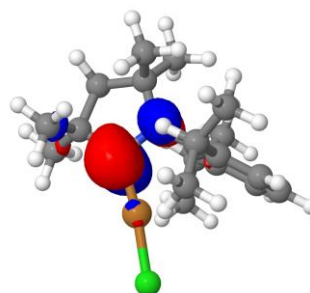


Abbildung 38: LUMO des CuCl(CAAC)-Komplexes der S_1 -Geometrie in THF (cLR).

In THF liegt der Hauptanteil dieser Anregung ebenfalls beim HOMO-LUMO-Übergang. Das LUMO in THF entspricht dem im Vakuum. Das HOMO hingegen hat d_{z^2} -Charakter am Kupfer, p-Charakter am Chlor und C(11) sowie π -Charakter am Phenylring des CAAC-Liganden. Sowohl im Vakuum als auch in THF liegt bei der Anregung vom S_0 - in den S_1 -Zustand MLCT vor.

5.1.3 T₁-Geometrie

5.1.3.1 Struktur

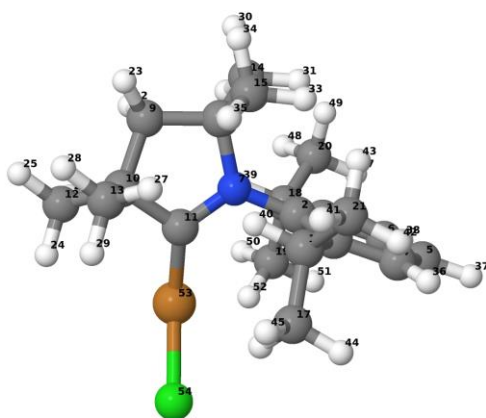


Abbildung 39 : optimierte T₁-Geometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes im Vakuum.

Für die T₁-Geometrie wurde wie bei der S₁-Geometrie beschrieben verfahren. Auch hier zeigen sich bei der Struktur ähnlich große Unterschiede der Bindungslängen zwischen angeregtem und Grundzustand. Bei der T₁-Geometrie treten bei den gleichen Winkeln wie bei der S₁-Geometrie Veränderungen zur S₀-Geometrie auf. Besonders beim Winkel zwischen C(11)-Cu(53)-Cl(54) zeigen sich in der T₁-Geometrie Unterschiede. Dieser ist in T₁-Geometrie 43° kleiner als in S₀-Geometrie und 31° kleiner als in S₁-Geometrie. Der größte Bindungslängenunterschied liegt wie bei der S₁-Geometrie zwischen C(11) und N(7). Diese Bindung ist in der T₁-Geometrie 0.07 Å länger als in der S₀- und der S₁-Geometrie. Anhand der Differenzdichten wird deutlich, dass aus der π^* -Bindung zwischen C(11) und Stickstoff eine bindende π -Bindung ausgebildet wird.

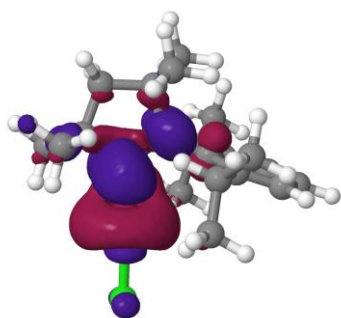


Abbildung 40: T_1-S_0 -Differenzdichte des CuCl(CAAC)-Komplexes ausgehend von der S_0 -Geometrie im Vakuum.

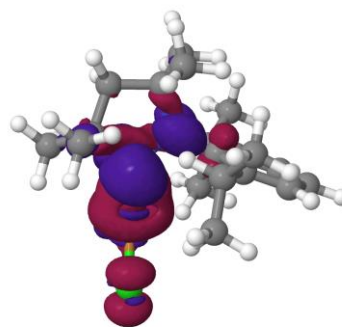


Abbildung 41: T_1-S_0 -Differenzdichte des CuCl(CAAC)-Komplexes ausgehend von der T_1 -Geometrie im Vakuum.

Die Bindungslängen der beiden Solvatisierungsmodelle zeigen im Gegensatz zu den Bindungswinkeln nur geringe Abweichungen voneinander. Nach der Optimierung im Lösungsmittel verlängert sich die Bindung zwischen Kupfer- und Chloratom um 0.03 Å mit cLR im Vergleich zum Vakuum.

Bei den Bindungswinkeln treten zwischen den drei Umgebungen Unterschiede von bis zu 3° auf. Bei der mit THF nach PCM-Modell optimierten Struktur weicht der Cl-Cu-C Winkel mit 3° am meisten von der Struktur im Vakuum ab. Die Winkel N₇-C₁₁-Cu₅₃ und C₁₀-C₁₁-Cu₅₃ weichen hingegen um etwa 1° vom Vakuum ab. Für die weiteren Bindungswinkel treten kleinere Abweichungen auf.

5.1.3.2 DFT/MRCI

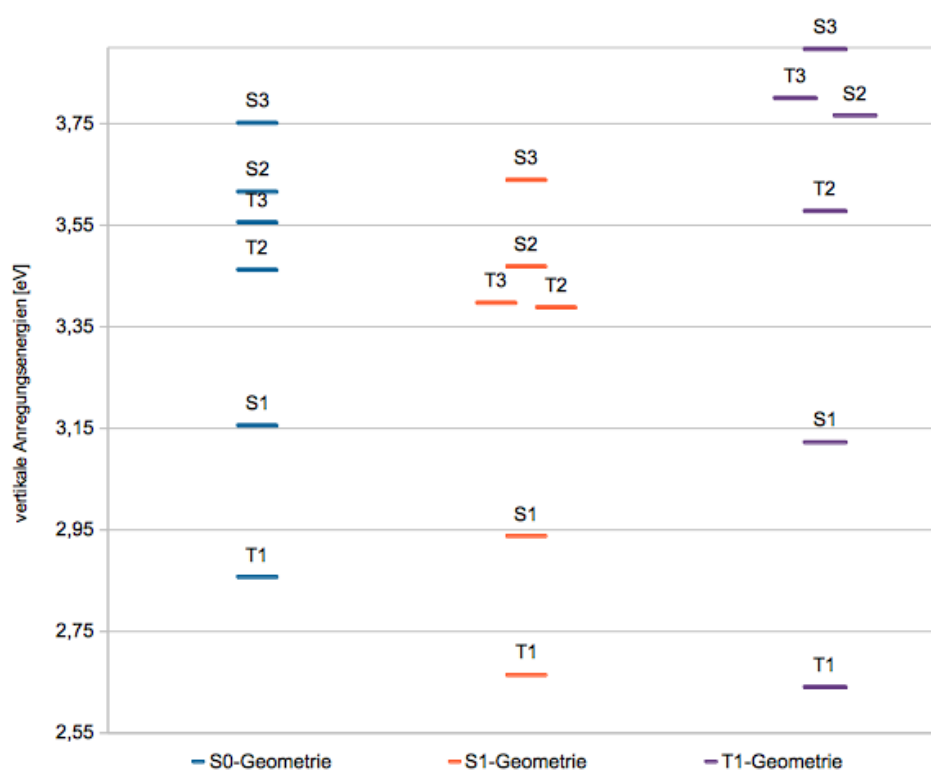


Abbildung 42: DFT/MRCI-Anregungsenergien des CuCl(CAAC)-Komplexes ausgehend von den optimierten Geometrien der S₀-, S₁- und T₁-Zustände im Vakuum mit Bezug zum Grundzustand der S₀-Geometrie.

In Abbildung 42 sind die vertikalen Anregungsenergien der S₀-, S₁- und T₁-Geometrien des Cu(CAAC)Cl-Komplexes in Bezug zur Grundzustandsenergie der S₀-Geometrie im Vakuum dargestellt. In allen drei Fällen liegt die T₁-Energie deutlich unter der S₁-Energie. Ausgehend von den Singulett-Geometrien folgen auf die S₁-Anregung die T₂- und T₃-Anregung. Die S₂-Anregung befindet sich in S₀- und S₁-Geometrie oberhalb und in T₁-Geometrie unterhalb der T₃-Anregung. Im Vergleich zur Grundzustandsgeometrie sind die Anregungen in S₁-Geometrien kleiner geworden. Bei der T₁-Geometrie sind die S₁- und T₁-Anregungsenergien ebenfalls geringer geworden, während die restlichen Anregungsenergien angestiegen sind. Der Energieunterschied zwischen dem S₁- und T₁-Zustand ist in der T₁-Geometrie deutlich größer als in den anderen beiden Geometrien. In der S₁-Geometrie sind die T₂- und T₃-Anregung energetisch nah beieinander. In der T₁-Geometrie sind diese Anregungen energetisch wieder weiter entfernt, während der Abstand der S₂- und T₃-Anregungen gering ist.

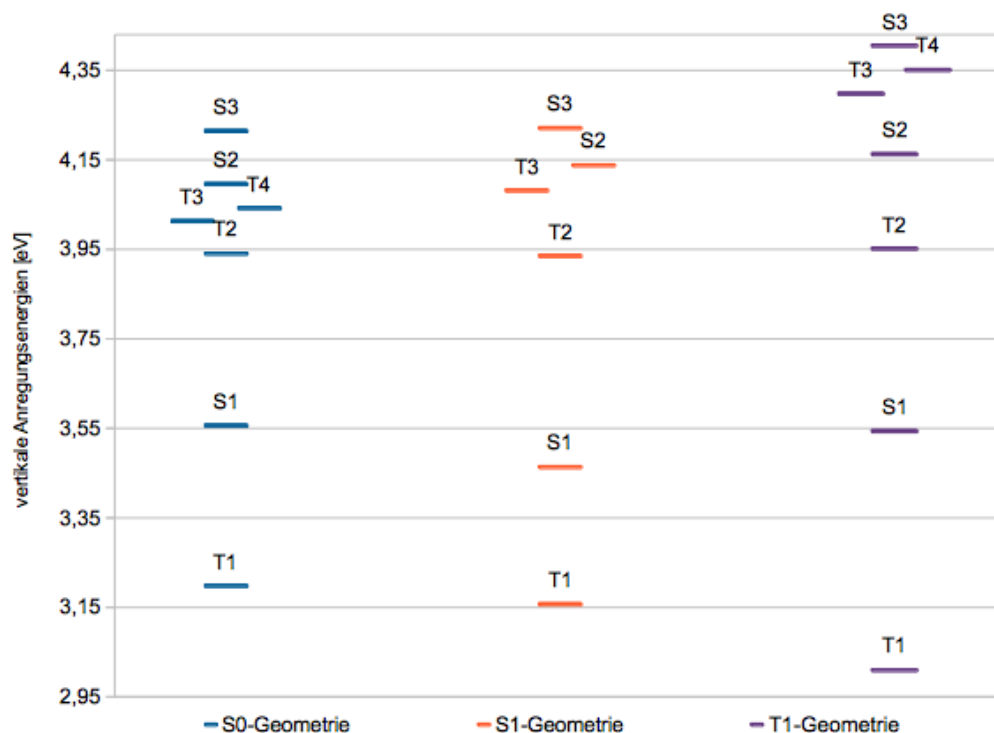


Abbildung 43: DFT/MRCI-Anregungsenergien des CuCl(CAAC)-Komplexes ausgehend von den optimierten Geometrien der S₀-, S₁- und T₁-Zustände in THF(PCM) mit Bezug zum Grundzustand der S₀-Geometrie.

Für die Zustände in THF zeigt sich annähernd die gleiche energetische Reihenfolge. Die Anregungsenergien der Zustände in THF liegen jedoch oberhalb der Anregungsenergien im Vakuum. In THF liegt der T₄-Zustand in der S₀-Geometrie unterhalb vom S₂- und S₃-Zustand. Der Energieunterschied zwischen T₃- und T₄-Zustand ist in der S₀-Geometrie in THF geringer als der Unterschied zwischen T₂- und T₃-Zustand. In allen drei Geometrien in THF ist der Energieunterschied zwischen T₂- und T₃-Zustand größer als im Vakuum.

5.1.4 Ratenkonstanten

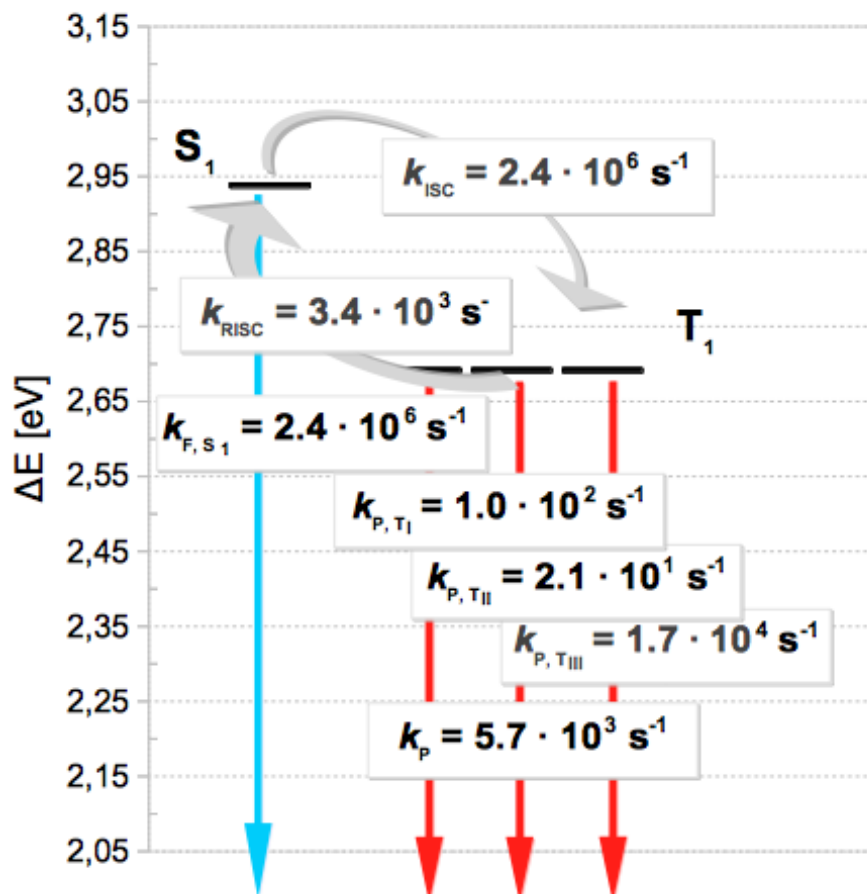


Abbildung 44: Mit den Spin-Bahn-Matrixelementen der Spock-Rechnung berechneten Ratenkonstanten des CuCl(CAAC)-Komplexes im Vakuum.

Für den CuCl(CAAC)-Komplex wurden die ISC-, RISC-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzratenkonstanten im Vakuum und in THF berechnet. Im Vakuum wurden für die ISC und RISC-Ratenkonstanten sowohl von der DFT/MRCI-Rechnung mit Spock als auch von der TDDFT-Rechnung mit SPOILER ausgegangen. Die Ratenkonstanten ausgehend von der DFT/MRCI-Rechnung im Vakuum sind in Abbildung 44 dargestellt. Die größten Ratenkonstanten haben Fluoreszenz und ISC mit $2.4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Diese sind jedoch annähernd gleich groß, wodurch die beiden Prozesse in großer Konkurrenz zueinander zu stehen scheinen. Die Lebensdauer beträgt also etwa $42 \mu\text{s}$, während die über die drei Triplett-Zustände gemittelte Phosphoreszenzlebensdauer $176 \mu\text{s}$ beträgt. Bei den Phosphoreszenzraten ist diejenige des dritten Triplett-Zustandes deutlich größer als die der anderen beiden Triplett-Zustände. Durch die recht große Energielücke von 2399 cm^{-1} zwischen T₁- und S₁-Zustand ist eine kleine RISC-Ratenkonstante zu erwarten und von den

betrachteten Prozessen ist entsprechend das RISC am langsamsten. Die Ratenkonstante der Phosphoreszenz ist jedoch nur geringfügig größer als die des RISC, wodurch auch diese beiden Prozesse stark konkurrieren.

Für die Berechnungen der Ratenkonstanten mit den Spin-Bahn-Matrixelementen der Rechnung mit SPOILER wurde für ISC eine Ratenkonstante von $4.96 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ und für RISC von $2.80 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ erhalten. Somit ist die Ratenkonstante mit SPOILER für ISC mehr als doppelt so groß und für ISC mehr als achtmal so groß wie die der SPOCK-Rechnungen. Dieses Größenverhältnis findet sich auch in den Spin-Bahn-Matrixelementen der beiden Rechnungen, die in Tabelle 6 aufgeführt sind.

Tabelle 6: Spin-Bahn-Matrixelemente und die Summe ihrer Quadrate der Rechnungen mit SPOILER und SPOCK des CuCl(CAAC)-Komplexes im Vakuum.

		$\langle T1 HSO_x S1 \rangle$	$\langle T1 HSO_y S1 \rangle$	$\langle T1 HSO_z S1 \rangle$	SUMME
SPOCK					
	Vakuum (S1)	-3,294	-2,363	-6,813	62,853
	Vakuum (T1)	-11,307	-30,144	-3,853	1051,375
SPOILER					
	Vakuum (S1)	-1,961	-4,198	10,415	129,950
	Vakuum (T1)	37,401	84,256	14,933	8720,928

Um die Rechnungen besser vergleichen zu können, wurde für die TDDFT-Rechnung mit dem BH-LYP-Funktional und auch mit den gleichen Spin-Bahn-Integralen wie bei der DFT/MRCI-Rechnung durchgeführt. Beim Vergleich der BH-LYP-Orbitale der DFT/MRCI Rechnung mit den PBE0-Orbitalen der TDDFT-Rechnung kommt es zur Vertauschung von HOMO-3 und HOMO-4 sowie HOMO-5 und HOMO-6. Zwar hat der HOMO-LUMO-Übergang in beiden Rechnungen den Hauptanteil an der Anregung von S_0 in T_1 , die weiteren Übergänge sind allerdings stark verschieden. Die Koeffizienten der Anregungen und ihre Quadrate sind in Tabelle 7 dargestellt. Dadurch wird deutlich, dass sich die DFT/MRCI-Wellenfunktion stark von der approximierten TDDFT-Wellenfunktion unterscheidet. Die in der DFT/MRCI-Rechnung wichtige Anregung von HOMO-4 nach LUMO hat nur einen geringen Beitrag in der TDDFT-Wellenfunktion. Die HOMO-7-LUMO-Anregung trägt hingegen stark zur TDDFT-Wellenfunktion bei und nur schwach zur DFT/MRCI-Wellenfunktion. Dadurch kommt es zu unterschiedlich starken Beiträgen der Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelemente.

Tabelle 7: Koeffizienten der Anregungen vom S_0 - in den T_1 -Zustand ausgehend von der T_1 -Geometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes.

Anregung	DFT/MRCI			TDDFT(TDA)		
	Orbitale	Koeffizient	Koeffizient $\wedge^2 *100$	Orbitale	Koeffizient	Koeffizient $\wedge^2 *100$
HOMO - LUMO	70-71	0.8401712	70,5	97-98	0.9505659	90,4
HOMO-2 - LUMO	68-71	-0.0818660	0,6	95-98	-0.1103892	1,2
HOMO-4 LUMO	66-78	-0.2943916	8,6	94-98	-0.2050472	4,2
HOMO-5 - LUMO	65-71	-0.2830769	8	92-98	-0.0004798	unter 0,1
HOMO-7 - LUMO	63-71	0.0514653	0,2	90-98	-0.1098384	1,2
HOMO-10 - LUMO	60-71	0.1324581	1,7	88-98	0.0795722	0,6

Dies ist auch bei der Betrachtung der Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelemente von S_1 und T_1 zu sehen. In Tabelle 8 befinden sich die einzelnen Beiträge der SPOCK- und SPOILER-Rechnungen des Spin-Bahn-Matrixelements $\langle T_1 | H_{SOx} | S_0 \rangle$ mit den gleichen Spin-Bahn-Integralen (BH-LYP). Für die DFT/MRCI-Rechnung wird dabei ein Spin-Bahn-Matrixelement von 62.5550 cm^{-1} und für die TDDFT-Rechnung eines von 47.69547 cm^{-1} erhalten. Bei Verwendung von unterschiedlichen Spin-Bahn-Integralen treten folglich noch größere Unterschiede zwischen den Rechnungen auf.

Tabelle 8: Beiträge zum Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelement der T_1 -Geometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes $\langle T_1 | H_{SOx} | S_0 \rangle$ bei Verwendung gleicher Spin-Bahn-Integrale (BH-LYP). Kopplungen bezüglich HF-Referenz

DFT/MRCI		TDDFT	
Anregung	Beitrag [cm^{-1}]	Anregung	Beitrag [cm^{-1}]
70-71	46,07197	97-98	52,86799
65-71	4,30177	90-98	-4,91056
66-78	2,85739	91-98	-2,68475
63-71	2,26855	88-98	1,10164
60-71	1,80347		

Da die Unterschiede sehr groß sind und die DFT/MRCI-Rechnung den Komplex besser zu beschreiben scheint, werden im Folgenden nur noch die DFT/MRCI-Rechnungen mit SPOCK zur Berechnung der Ratenkonstanten verwendet.

Zwischen den Rechnungen in THF mit cLR und denen im Vakuum zeigen sich ebenfalls große Unterschiede. Die Ratenkonstanten der Rechnung in THF mit cLR sind in Abbildung 45 dargestellt. Bis auf die gemittelte Phosphoreszenzratenkonstante sind alle Ratenkonstanten in THF größer als im

Vakuum. In THF tritt ISC deutlich schneller auf als Fluoreszenz, die in THF fast doppelt so schnell erfolgt wie im Vakuum. Während die Ratenkonstanten des ersten und zweiten Triplett-Zustandes größer werden, wird die des dritten Zustandes so viel kleiner, dass die gemittelte Ratenkonstante ebenfalls kleiner wird als im Vakuum. RISC erfolgt hingegen in THF deutlich schneller als im Vakuum. Dies lässt sich auf den Energieabstand zwischen S_1 - und T_1 -Zustand, der mit 2061 cm^{-1} deutlich geringer ist als im Vakuum, zurückführen. Dadurch ist die RISC-Ratenkonstante in THF auch größer als die Phosphoreszenzratenkonstante.

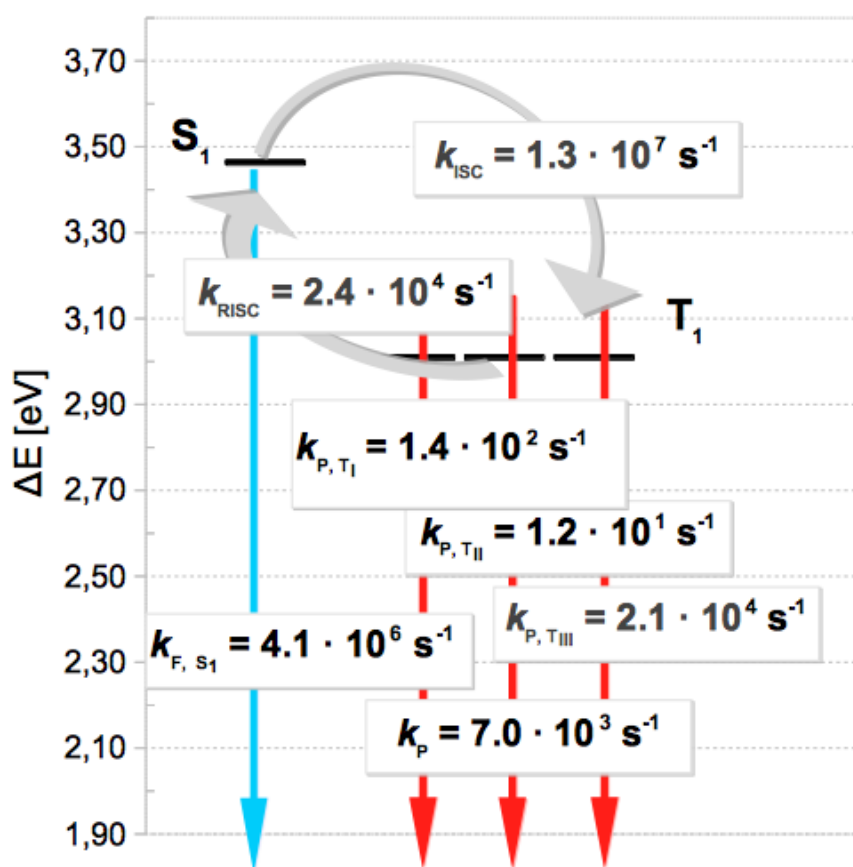


Abbildung 45: Ratenkonstanten des CuCl(CAAC)-Komplexes in THF mit cLR.

Wie vorher erwähnt, weist der S_0 - S_3 -Übergang in der S_0 -Geometrie eine sehr starke Oszillatorstärke auf. In der T_1 -Geometrie ist dies nicht mehr der Fall. Die einzelnen Spin-Bahn-Matrixelemente sind in Tabelle 9 und Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 9: Spin-Bahn-Matrixelemente[cm⁻¹] des CuCl(CAAC)-Komplexes in S₀-Geometrie im Vakuum.

	<T1 HSO _x Sn>	<T1 HSO _y Sn>	<T1 HSO _z Sn>	Summe der Quadrate
<T1 HSO S ₀ >	60,630	157,012	16,248	28592,838
<T1 HSO S ₁ >	-0,842	0,161	-5,991	36,623
<T1 HSO S ₂ >	-52,721	27,021	-378,119	146483,339
<T1 HSO S ₃ >	128,625	334,130	3,859	128201,918
<T1 HSO S ₄ >	4,936	4,443	12,572	202,170

Tabelle 10: Spin-Bahn-Matrixelemente[cm⁻¹] des CuCl(CAAC)-Komplexes in T₁-Geometrie im Vakuum.

	<T1 HSO _x Sn>	<T1 HSO _y Sn>	<T1 HSO _z Sn>	Summe der Quadrate
<T1 HSO S ₀ >	62,453	145,665	37,018	26488,898
<T1 HSO S ₁ >	-11,307	-30,144	-3,853	1051,375
<T1 HSO S ₂ >	-32,663	-253,879	-6,459	65563,313
<T1 HSO S ₃ >	197,639	-38,046	105,943	51732,404
<T1 HSO S ₄ >	-79,181	-259,374	-49,616	76006,365

Durch die großen Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelemente von T₁ mit S₃ und S₄, scheinen die beiden Singulettzustände Intensität an den T₁-Zustand abgeben zu können.

5.1.5 Vergleich mit TDDFT-Rechnungen und Experiment

Ausgehend von der S₀-Geometrie des Komplexes besitzt bei Gernert et al.[4] der Übergang von HOMO in LUMO den Hauptanteil an der S₀-S₁-Anregung. Ebenfalls Anteil daran hat der Übergang vom HOMO-2 ins LUMO. Sowohl HOMO, als auch HOMO-2 haben d_z²-Charakter am Kupfer, dieser liegt jedoch in unterschiedlicher Phase vor. In gleicher Phase und nur leicht zueinander verdreht liegt hingegen das p-Orbital am Chlor vor.

Bei den Berechnungen mit DFT/MRCI im Vakuum hat das HOMO-2 ebenfalls d_z²-Charakter. Wie bei den DFT/MRCI-Rechnungen hat auch das LUMO der TDDFT-Rechnung π*-Charakter zwischen C(11) und N(7). In der TDDFT-Rechnung hat das LUMO jedoch zusätzlich noch d_{xz}-Charakter am Kupfer der in den DFT/MRCI-Rechnungen deutlich geringer ist. Die Energie des Übergangs mit TDDFT liegt dabei mit 3.44 eV oberhalb der DFT/MRCI-Rechnung im Vakuum (3.16 eV). Im experimentellen Spektrum in THF liegt diese Anregung bei etwa 240 nm. Die TDDFT-Rechnung ist dabei leicht rotverschoben, während die DFT/MRCI-Rechnung im Vakuum stärker rotverschoben ist. Auch für die Anregungen in den T₂-, T₃-, T₅-

und T₆-Zustand liegt die Anregungsenergie oberhalb der Anregungsenergien der DFT/MRCI-Rechnungen im Vakuum.

In der Anregungsenergie für den T₃-Zustand stimmen die DFT/MRCI-Rechnung im Vakuum und die TDDFT-Rechnung überein. In der DFT/MRCI-Rechnung setzt sich diese Anregung aus den Übergängen von HOMO-1, HOMO-9 und HOMO-2 ins LUMO zusammen. In der TDDFT hingegen findet der Übergang aus HOMO-1, HOMO-2 und HOMO ins LUMO statt. Zwar entsprechen sich die MOs hierbei nicht komplett, in allen liegt jedoch d-Charakter am Kupfer und p-Charakter am Chlor in den HOMO+n Orbitalen, mit nur sehr geringer Elektronendichte am CAAC-Liganden, vor. Der Übergang erfolgt jedoch in beiden Fällen ins LUMO, das einander annähernd entspricht.

Für die T₁-Geometrie des Komplexes wurden von Gernert et al.[4] ebenfalls TDDFT-Rechnungen durchgeführt. Die Energiewerte der TDDFT-Rechnung weichen zum Teil stark von denen der DFT/MRCI-Rechnung ab. Ausgehend von der T₁-Geometrie liegen die Anregungsenergien der TDDFT-Rechnung unterhalb denen der DFT/MRCI-Rechnung. Für die Anregung in den S₃-Zustand ist der Unterschied der Anregungsenergien deutlich geringer als für die anderen Anregungen. Die Oszillatorstärken der verschiedenen Rechnungen weichen stark voneinander ab. Für die DFT/MRCI-Rechnung hat die S₀-S₂-Anregung die höchste Oszillatorstärke. Diese Anregung ist in der TDDFT-Rechnung jedoch sehr gering. Die größte Oszillatorstärke der ersten zehn Singulettanregungen hat die der Anregung in den S₅-Zustand. Diese ist wiederum in der DFT/MRCI-Rechnung gering.

Für beide Rechnungen liegt der Hauptanteil der Anregung in den S₁-Zustand beim HOMO-LUMO-Übergang und bei der in den S₂-Zustand beim HOMO-2-LUMO-Übergang. Während das HOMO in der TDDFT-Rechnung d_z²-Charakter am Kupfer hat, liegt bei den DFT/MRCI-Rechnungen ein d_{xz}/π-Charakter vor. Das HOMO-2 besitzt hingegen bei allen drei Rechnungen d_z²-Charakter am Kupfer.

Da wie eingangs erwähnt kein schwingungsaufgelöstes Spektrum für die Rechnungen erstellt werden konnte, lässt sich nur das Emissionsmaximum vergleichen, welches der vertikalen Anregungsenergie an der S₁-Energie entspricht. Für das Experiment liegt das Emissionsmaximum bei Raumtemperatur in der Festphase bei 511 nm. Das Spektrum bei 77 K in Festphase ist gegenüber dem Spektrum bei Raumtemperatur rotverschoben und hat sein Maximum bei 526 nm. Das Spektrum des in THF gelösten Komplexes bei 77 K hat sein Maximum hingegen bei etwa 510 nm. Der Verlauf der Emissionsspektren verändert sich durch das

Lösungsmittel nur geringfügig. Das Lösungsmittel führt jedoch zu einer Blauverschiebung. Im Vakuum liegt die vertikale Anregung bei 489 nm und mit cLR bei 493 nm. Auch hier wird die leichte Rotverschiebung der cLR-Rechnung gegenüber dem Vakuum deutlich. Gegenüber dem Experiment sind jedoch sowohl die Rechnungen im Vakuum als auch in THF blauverschoben.

Die nachfolgend aufgeführten Ratenkonstanten und Emissionslebensdauern wurden alle bei Raumtemperatur berechnet bzw. gemessen. Für den Komplex wurde im Vakuum eine über die drei Triplett-Zustände gemittelte Phosphoreszenzlebensdauer von 176 μ s berechnet. In THF wurde entsprechend eine Phosphoreszenzlebensdauer von 143 μ s berechnet. Im Experiment wurde eine Emissionslebensdauer von 26 μ s gemessen.[4] Gernert et al. deuten diese als Phosphoreszenz. Die berechnete Fluoreszenzlebensdauer im Vakuum beträgt 423 ns und die in THF 244 ns. Die experimentelle Emissionslebensdauer liegt somit zwischen den berechneten Lebensdauern der Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Bei der Rechnung im Vakuum ist die RISC-Ratenkonstante etwas kleiner als die der Phosphoreszenz. Das Auftreten von Phosphoreszenz ist dadurch wahrscheinlicher als verzögerte Fluoreszenz. In THF ist die RISC-Ratenkonstante mehr als dreimal so groß wie die der Phosphoreszenz (s. Abbildung 45), wodurch verzögerte Fluoreszenz ebenfalls unwahrscheinlich wird. Während die Fluoreszenz- und ISC-Ratenkonstanten im Vakuum noch fast gleich groß sind, ist die Fluoreszenzratenkonstante in THF deutlich kleiner als die des ISC. Nach den MRSOCI-Rechnungen im Vakuum liegt die vertikale Anregungsenergie des Übergangs vom S_0 - in den T_1 -Zustand an der T_1 -Geometrie bei 725 nm für die ersten beiden Zustände und 724 nm für den dritten. In THF liegen die Anregungsenergien der MRSOCI-Rechnung vom S_0 - in den T_1 -Zustand ausgehend von der T_1 -Geometrie bei 639 nm. Diese sind jedoch deutlich rotverschoben gegenüber dem gemessenen Emissionsmaximum. Somit herrscht sowohl im Vakuum, als auch in THF große Konkurrenz zwischen Fluoreszenz und ISC bzw. Phosphoreszenz und RISC. Im Vakuum ist die Ratenkonstante der Phosphoreszenz etwas größer als die des RISC (vgl. Abbildung 44). Wie bereits geschildert kommt es im Vakuum somit eher zur Phosphoreszenz als zur verzögerten Fluoreszenz. Die Phosphoreszenz bedingt jedoch, dass zuvor ISC stattgefunden hat. Da die Ratenkonstante des ISC in etwa so groß ist wie die der Fluoreszenz, ist das Auftreten von Phosphoreszenz neben prompter Fluoreszenz wahrscheinlich.

5.2 CuCAAC₂

5.2.1 S₀-Geometrie

5.2.1.1 4. Struktur

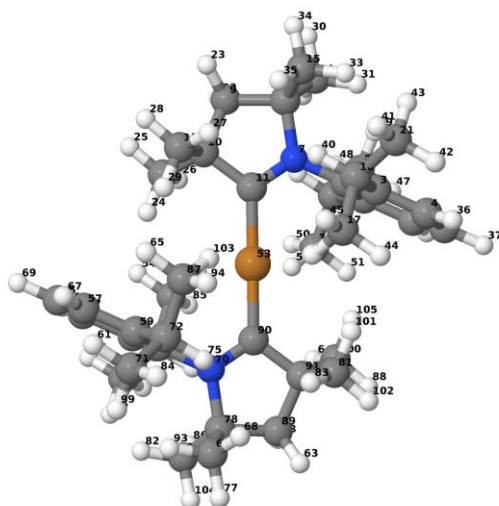


Abbildung 46: optimierte Grundzustandsgeometrie des Cu(CAAC)₂-Komplexes im Vakuum.

Zunächst wurde die Grundzustandsstruktur des Cu(CAAC)₂-Komplexes im Vakuum optimiert. Die beiden CAAC-Liganden verhalten sich annähernd analog, sodass in den weiteren Beschreibungen jeweils nur ein Ligand aufgeführt wird. Die optimierte Struktur wurde mit COSMO in THF solvatisiert. Die Bindungslängen sind in THF und im Vakuum ebenfalls identisch. In den Bindungswinkeln weichen die Strukturen um maximal 0.2° voneinander ab. Die optimierte Vakuumstruktur wurde mit der Kristallstruktur des Komplexes verglichen. Dabei traten in den Bindungslängen Unterschiede von maximal 0.02 Å und in den Bindungswinkeln von bis zu 5° auf.

5.2.1.2 DFT/MRCI

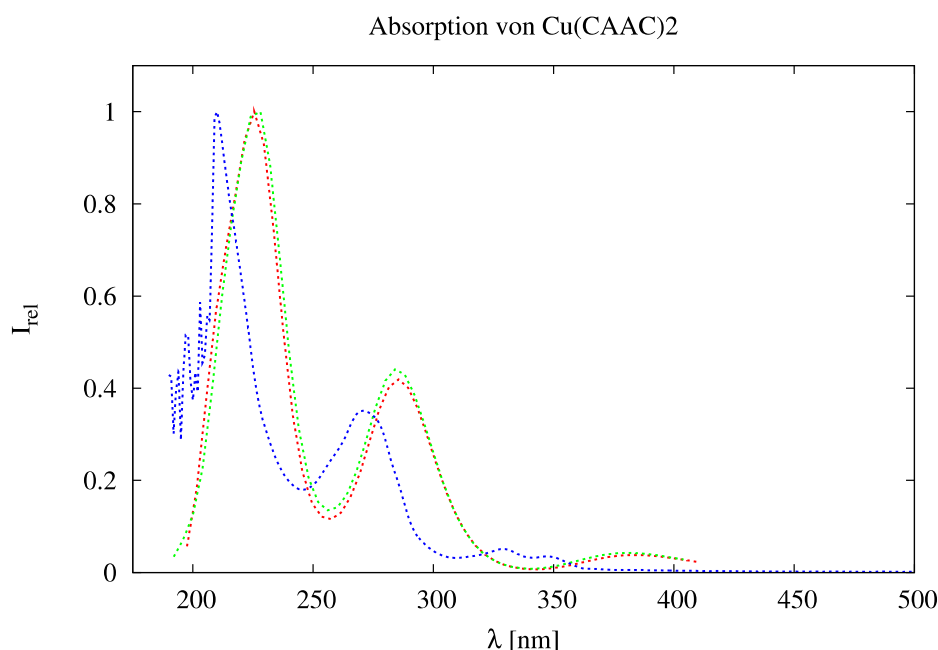


Abbildung 47: Berechnete Absorptionsspektren des Cu(CAAC)₂-Komplexes im Vakuum (rot) mit COSMO (grün) und das experimentelle Absorptionsspektrum in THF (blau).[4]

Anhand der DFT/MRCI-Rechnung mit Standard-Parametern wurde das Absorptionsspektrum des Komplexes berechnet. Die dabei erhaltenen Spektren sind zusammen mit dem experimentellen Spektrum in Abbildung 47 dargestellt. Anders als beim oben beschriebenen CuCl(CAAC)-Komplex unterscheiden sich das berechnete Spektrum des Komplexes mit der in COSMO erstellten THF-Umgebung und jenes im Vakuum nur wenig voneinander. Auch die Dipolmomente zeigen bei der Anregung weder im Vakuum noch in THF große Veränderungen und bleiben annähernd konstant bei 5.26 Debye. Erst bei Anregung in den S₂₆-Zustand zeigt sich eine größere Veränderung des Dipolmoments. Da dieser Zustand jedoch nicht sehr hell ist, wird dadurch das Absorptionsspektrum kaum beeinflusst. Das Dipolmoment in THF ist für diese Anregung jedoch fast doppelt so groß wie im Vakuum. Durch den sterischen Anspruch der CAAC-Liganden wird das Kupferatom zu großen Teilen vom Lösungsmittel abgeschirmt. Das Lösungsmittel kann so nur geringfügig mit dem Kupfer interagieren. Die Anregungen, die einen besonders großen Einfluss auf das Absorptionsspektrum haben, setzen sich jedoch zu großen Teilen aus Anregungen, die aus dem Kupferatom ausgehen, zusammen. Das Lösungsmittel kann bei dem Cu(CAAC)₂-Komplex aber fast nur mit den CAAC-Liganden wechselwirken und somit

deutlich weniger Veränderungen des Spektrums herbeiführen als beim CuCl(CAAC)-Komplex. Zwischen den beiden Solvatationsmodellen treten im Grundzustand somit auch weder in der Bindungslänge noch in den Bindungswinkeln Abweichungen voneinander auf.

Tabelle 11: Singulettanregungen an der S₀-Geometrie des Cu(CAAC)₂-Komplexes im Vakuum und in THF mit COSMO.

Zustand	Vakuum				COSMO			
	Oszillatorstärke f(L)	Dipolmoment [Debye]	Energie [cm ⁻¹]	Energie [nm]	Oszillatorstärke f(L)	Dipolmoment [Debye]	Energie [cm ⁻¹]	Energie [nm]
S0		5,27				5,25		
S1	0,028	5,26	25862	387	0,029	5,25	26068	384
S2	0,000	5,25	32351	309	0,000	5,24	32484	308
S3	0,151	5,28	34722	288	0,152	5,26	34773	288
S4	0,007	5,26	34914	286	0,001	5,25	35488	282
S15	0,205	5,28	43692	229	0,192	5,22	43458	230
S20	0,055	5,27	45562	219	0,060	5,24	45656	219
S23	0,004	5,24	46774	214	0,074	4,90	46685	214
S25	0,081	3,36	47270	212	0,002	5,26	47285	211
S26	0,001	7,71	47339	211	0,001	14,75	47704	210
S27	0,006	5,24	47724	210	0,001	6,81	47708	210

Die Anregungsenergien im Vakuum und in THF, der ersten vier Anregungen, die eine Oszillatorstärke haben die größer als 0.02 ist oder die eine Veränderung des Dipolmoments aufweisen, sind in Tabelle 11 aufgeführt. Beim experimentellen Spektrum tritt das intensivste Maximum bei 210 nm auf. Dieses ist fast dreimal intensiver das zweite Maximum bei 271 nm. Auch beim berechneten Spektrum in THF sind diese beiden Maxima mit sehr ähnlicher Intensität zu beobachten. Diese liegen beim berechneten Spektrum bei 217 nm und 277 nm bzw. 227 nm und 283 nm. Somit liegt eine Rotverschiebung des berechneten Spektrums gegenüber dem experimentellen Spektrum von ungefähr 10 nm vor. Der Verlauf der beiden Spektren ist hingegen ähnlich.

In dem mit COSMO in THF berechneten Spektrum gibt es bei 384 nm noch ein weiteres deutlich geringeres Maximum, welches auf die S₀-S₁-Anregung zurückzuführen ist.

Die größte Oszillatorstärke hat, wie auch im CuCl(CAAC)-Komplex, die S₀-S₃-Anregung. Die Hauptanteile daran haben in THF und im Vakuum die Übergänge aus HOMO-6 und HOMO-11 ins LUMO.

modelliert
Skala: 1.0 100 1.000000 alpha
Energie: -6.17700161 eV
Symmetrie: C2v
Occupancy: 2

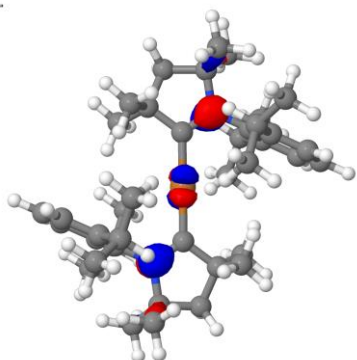


Abbildung 48: HOMO-6 des Cu(CAAC)₂-Komplexes ausgehend von der optimierten S₀-Geometrie im Vakuum.

modelliert
Skala: 1.0 100 1.000000 alpha
Energie: -6.2249228 eV
Symmetrie: C2v
Occupancy: 2

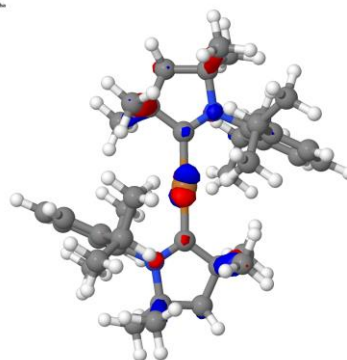


Abbildung 49: HOMO-11 des Cu(CAAC)₂-Komplexes ausgehend von der optimierten S₀-Geometrie im Vakuum.

modelliert
Skala: 1.0 100 1.000000 alpha
Energie: -6.17700161 eV
Symmetrie: C2v
Occupancy: 0

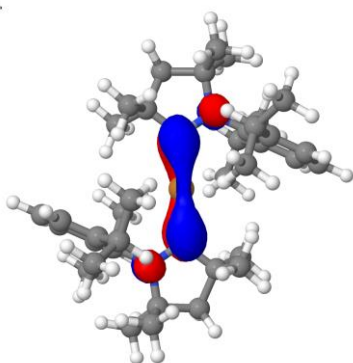


Abbildung 50: LUMO des Cu(CAAC)₂-Komplexes ausgehend von der optimierten S₀-Geometrie im Vakuum.

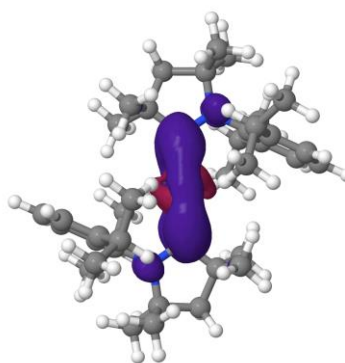


Abbildung 51: S₃-S₀-Differenzdichte des Cu(CAAC)₂-Komplexes ausgehend von der optimierten S₀-Geometrie im Vakuum.

Sowohl das HOMO-6 als auch das HOMO-11 haben d_{xz}-Charakter am Kupfer. Beide haben auch p-Charakter an den Stickstoffen, diese liegen jedoch in umgekehrter Phase vor. Das LUMO hat hingegen einen π*-Charakter zwischen C(11) und N(7) bzw. zwischen C(90) und N(70). Zwischen C(11) und C(90) liegt außerdem π-Charakter vor. In der Differenzdichte des Übergangs in Abbildung 51 ist zu sehen, dass auch hier MLCT vorliegt.

5.2.1.3 Torsion

Um den Einfluss des Torsionswinkels auf die Geometrie zu untersuchen, wurde ausgehend von der optimierten Struktur im Vakuum eine 360°-Drehung um den Winkel N70-C90-C11-N7 durchgeführt. Dafür wurde die Struktur mit Spartan erstellt und der gewünschte Winkel eingestellt. Dabei wurden ausgehend von 180° jeweils Schritte von 10° gemacht. Mit den dabei erstellten Strukturen wurde ein relaxed Scan durchgeführt. Durch die sterisch anspruchsvollen CAAC-Liganden kommt es bei der Drehung zum Teil zu ungewünschten Bindungen zwischen den Wasserstoffatomen

der verschiedenen CAAC-Liganden. Aus diesem Grund konnten die Strukturen nur teilweise optimiert werden. Für die weitere Betrachtung wurden deshalb die Strukturen mit Winkeln zwischen 150° und 210° ausgewählt. An den optimierten Strukturen dieser Winkel wurden anschließend DFT/MRCI-Rechnungen durchgeführt.

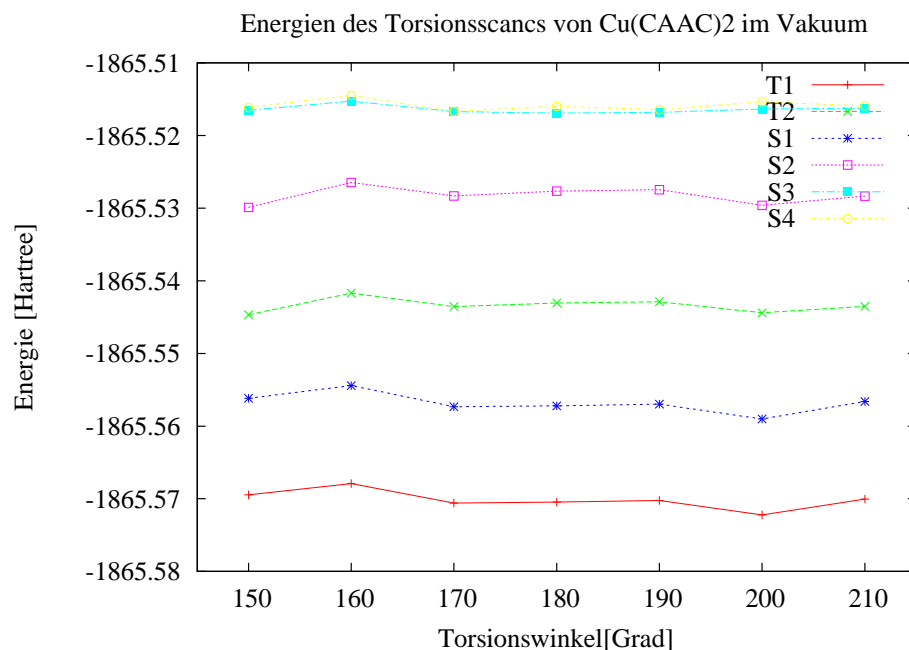


Abbildung 52: Energien der angeregten Zustände des Cu(CAAC)₂-Komplexes mit den N70-C90-C11-N7-Winkeln zwischen 150° bis 210°.

In Abbildung 52 sind die Energien der angeregten Zustände S₁, S₂, S₃, T₁ und T₂ der verschiedenen Winkel dargestellt. Durch die sterisch anspruchsvollen Liganden wurde der Winkel N(7)-C(11)-C(90)-N(70) nur zwischen 150° und 210° gewählt. Dabei wird deutlich, dass die Energielücken zwischen den Zuständen bei allen Winkeln annähernd konstant und gleich groß bleiben. Bei 160° liegen die Zustände jedoch leicht oberhalb der Zustände der anderen Winkel. Die angeregten Zustände des Moleküls mit einem Winkel von 200° liegen hingegen etwas unterhalb der anderen Zustände. Insgesamt sind die Abweichungen der Energien der jeweiligen Zustände zwischen allen Winkeln kleiner als 0.1 eV. Auch die Energie des Grundzustandes verhält sich entsprechend. Der Übersicht halber wurde dieser jedoch nicht mit aufgetragen.

Auffällig ist jedoch der geringe Energieabstand zwischen S₄ und S₃. Um diesen besser erkennen zu können, sind die Energien von S₃ und S₄ nochmals ohne die

anderen Zustände in Abbildung 53 dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass sich die Energien der beiden Zustände bei 170° annähernd entsprechen.

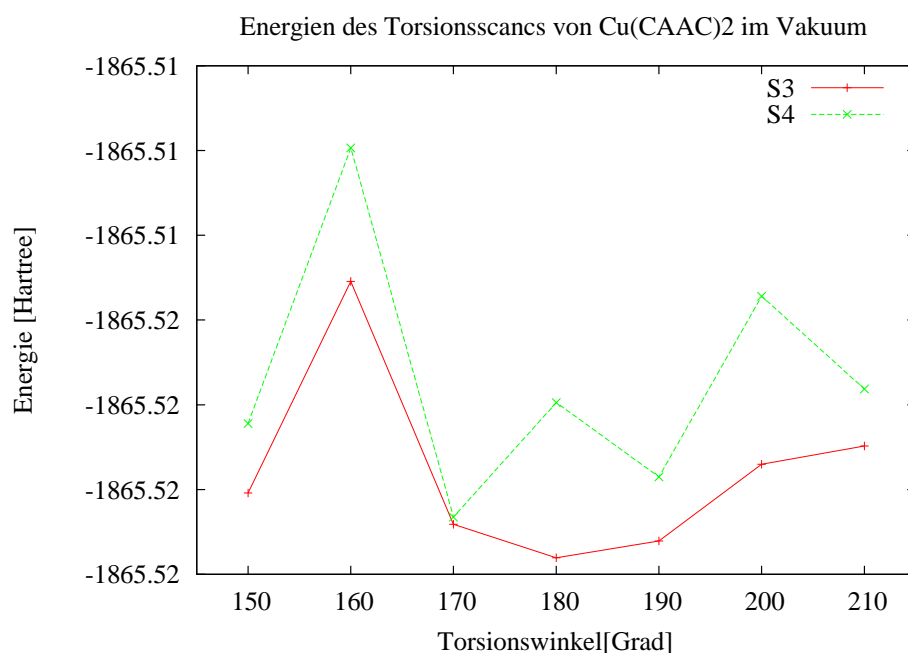


Abbildung 53: Energien der S₃- und S₄-Zustände des Cu(CAAC)₂-Komplexes mit den N70-C90-C11-N7-Winkeln zwischen 150° bis 210°.

Abbildung 54 zeigt das Absorptionsspektrum der verschiedenen Winkel. Die verschiedenen Spektren haben alle einen ähnlichen Verlauf mit ähnlichen Intensitäten. Bei genauerer Betrachtung der einzelnen Übergänge fällt jedoch auf, dass es bei den verschiedenen Winkeln zum Teil zum Tausch der einzelnen Zustände kommt. Während bei 150° bis 170° der S₀-S₄-Übergang für den Peak bei etwa 290 nm verantwortlich ist, ist es bei 180°-210° der S₀-S₃-Übergang. Dieser ist gegenüber dem der anderen Winkel leicht blauverschoben und liegt ebenfalls bei etwa 290 nm, wodurch die Spektren übereinanderliegen. Somit liegt nahe, dass es durch die Torsion zu einer Vertauschung der energetischen Reihenfolge von S₃- und S₄-Zustand zwischen 170° und 180° kommt.

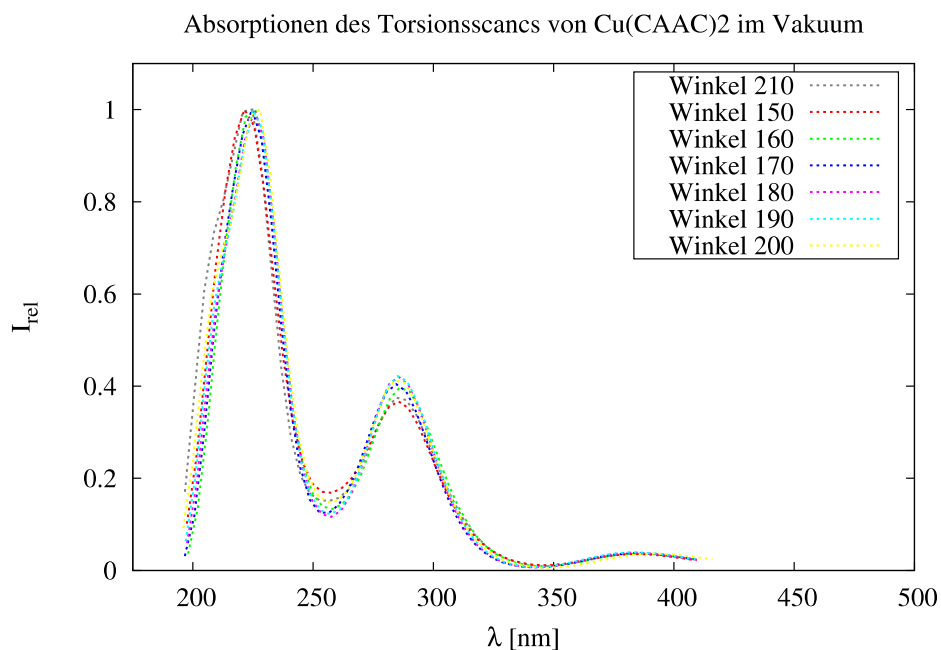


Abbildung 54: Absorptionsspektren des Cu(CAAC)₂-Komplexes mit den Winkeln 150° bis 210° des Winkels zwischen N70-C90-C11-N7.

Bei Auftragung des Übergangsdipolmoments sind, anders als in den Absorptionsspektren, Unterschiede zu sehen (Abbildung 55). Das Übergangsdipolmoment von S₀ in S₃ liegt bei 150° und 160° bei 0.24 Debye, sinkt bei 170° auf 0.03 Debye ab und steigt dann auf etwa 3 Debye an. Das Übergangsmoment des S₀-S₄-Übergangs zeigt ein umgekehrtes Verhalten. Von 150° bis 170° liegt das Übergangsdipolmoment hier bei etwa 3 Debye und fällt dann auf 0.66 Debye bei 180° ab. Bei 190° liegt es mit 0.69 Debye wieder etwas oberhalb, erreicht bei 200° ein Minimum von 0.03 Debye und steigt bei 210° wieder etwas an auf 0.21 Debye. Bei Auftragung der Übergangsdipolmomente der verschiedenen Übergänge, findet somit bei etwa 1.7 Debye eine Kreuzung zwischen den Übergängen in S₃ und S₄ statt. Auf das Übergangsdipolmoment des S₁-Übergangs hat der Torsionswinkel nur einen geringen Einfluss. Das Übergangsdipolmoment vom S₂-Übergang hat bei 180° ein Minimum von 0.10 Debye und steigt sowohl mit kleinerem als auch größerem Torsionswinkel an.

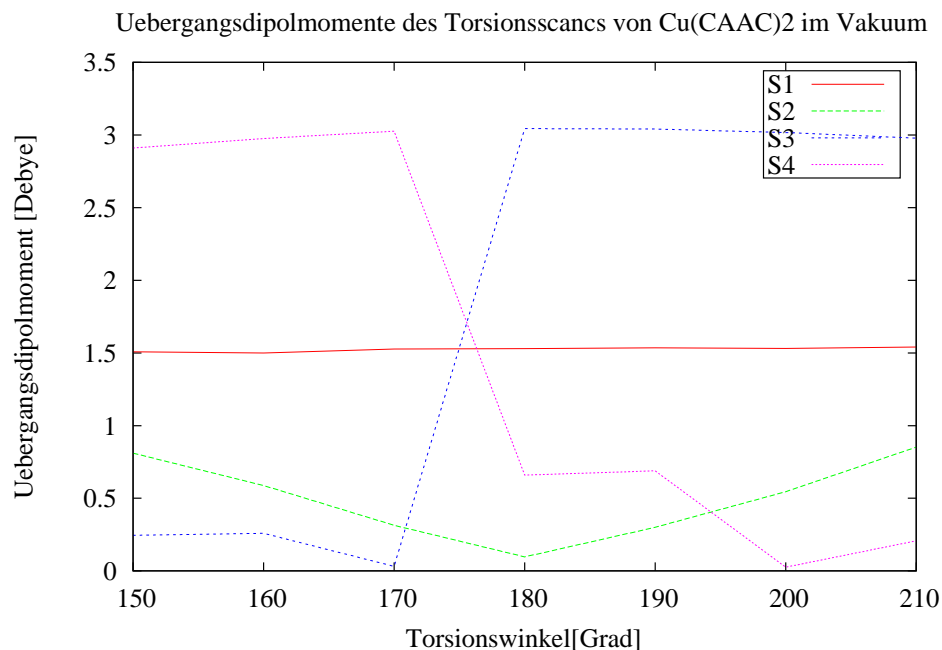


Abbildung 55: Übergangsdipolmomente der ersten vier angeregten Singulett-Zustände des Cu(CAAC)₂-Komplexes mit den Winkel N70-C90-C11-N7 von 150° bis 210°.

5.2.2 S₁-Geometrie

5.2.2.1 Struktur

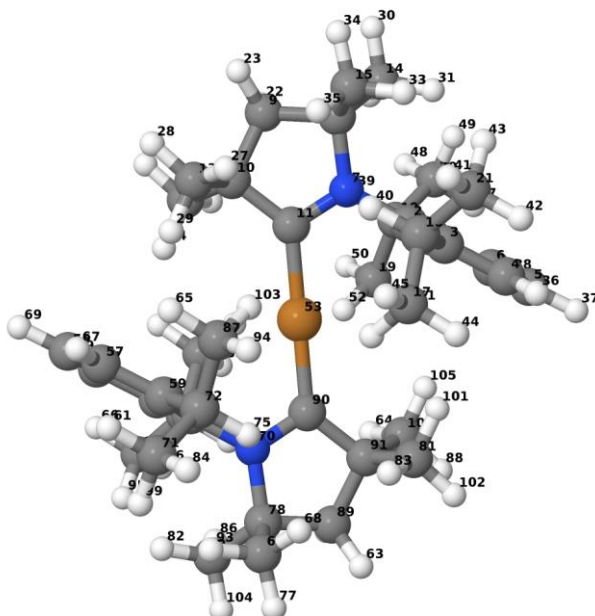


Abbildung 56: optimierte S₁-Geometrie des Cu(CAAC)₂-Komplexes im Vakuum.

Im ersten angeregten Zustand wurde die Struktur, wie im Grundzustand, ebenfalls zunächst im Vakuum optimiert. Die Bindungslängen weichen dabei um bis zu 0.03 Å und die Bindungswinkel um bis zu 6° von denen des Grundzustands ab. Die

Bindungslängen und Bindungswinkel mit den größten Unterschieden sind in Tabelle 21 und Tabelle 22 aufgeführt. Die Bindungswinkel zeigen die größten Unterschiede in den Winkeln mit Kupfer und denen mit Stickstoff. Die Geometrien unterscheiden sich somit weniger stark als beim CuCAACCI-Komplex. In der optimierten S_1 -Struktur sind die Bindungen, die das Kupferatom ausbildet, um 0.03 \AA kürzer als in der Grundzustandsstruktur. Dies lässt sich bei Betrachtung der Differenzdichten und Orbitale gut erklären.

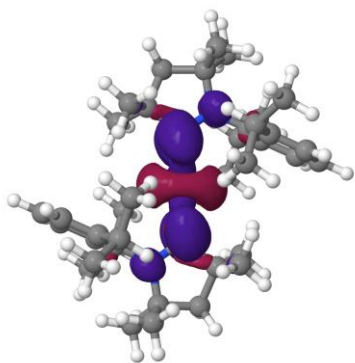


Abbildung 57: S_1 - S_0 -Differenzdichte des Cu(CAAC) $_2$ -Komplexes ausgehend von der optimierten S_0 -Geometrie im Vakuum

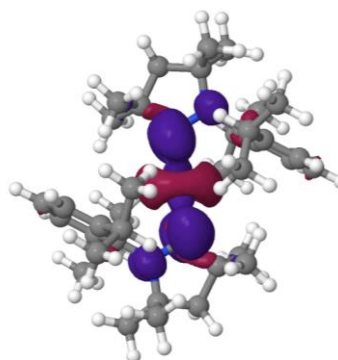


Abbildung 58: S_1 - S_0 -Differenzdichte des Cu(CAAC) $_2$ -Komplexes ausgehend von der optimierten S_1 -Geometrie im Vakuum

modelliert
 Modell 1.1, MO 117051 alpha
 Energie = -0.000441 eV
 Symmetrie = 2A1g
 Occupancy = 2

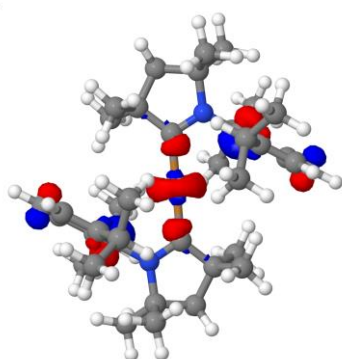


Abbildung 59: HOMO der optimierten S_1 -Geometrie des Cu(CAAC) $_2$ -Komplexes im Vakuum.

modelliert
 Modell 1.1, MO 117052 alpha
 Energie = -0.000441 eV
 Symmetrie = 2A1g
 Occupancy = 2

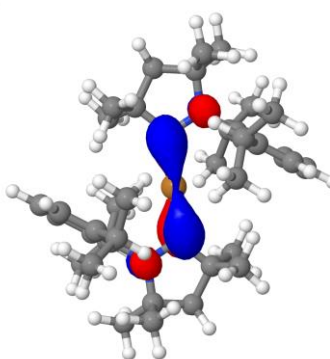


Abbildung 60: LUMO der optimierten S_1 -Geometrie des Cu(CAAC) $_2$ -Komplexes im Vakuum.

modelliert
 Modell 1.1, MO 117053 alpha
 Energie = -0.000441 eV
 Symmetrie = 2A1g
 Occupancy = 2

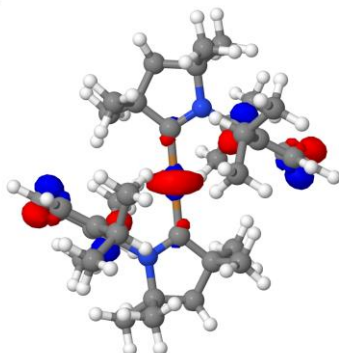


Abbildung 61: HOMO-4 der optimierten S_1 -Geometrie des Cu(CAAC) $_2$ -Komplexes im Vakuum.

Diese zeigen, dass die Elektronendichte bei der Anregung vom S_0 - in den S_1 -Zustand vom d_{z^2} -Orbital des Kupfers auf die antibindenden p-Orbitale von C(11) und N(7) bzw. C(90) und N(70) übertragen wird. Die p-Orbitale an C(11) und C(90) des LUMOs liegen in gleicher Phase vor. Somit wird der Abstand zwischen ihnen bei der Anregung ins LUMO verkürzt. Der antibindende Charakter zwischen den Kohlenstoffen und den angrenzenden Stickstoffen verlängert hingegen diese Bindungen.

Sowohl ausgehend von der S_0 - als auch ausgehend von der S_1 -Geometrie, besteht der Hauptanteil der Anregung in den S_1 -Zustand aus einem HOMO-LUMO-Übergang. Einen etwas geringeren Anteil an dieser Anregung hat der Übergang von HOMO-4 ins LUMO. Das HOMO, HOMO-4 und LUMO des S_1 -Zustandes sind in Abbildung 35 und 36 gezeigt. Im HOMO liegt die Elektronendichte mit d_{z^2} -Charakter am Kupfer, σ^* -Charakter an C(11) und C(90) sowie p-Charakter an den Phenylringen vor. Das HOMO-4 hat ebenfalls d_{z^2} -Charakter am Kupfer, einen geringen σ^* -Charakter an C(11) und C(90) sowie p-Charakter umgekehrter Phase an den Phenylringen. Das LUMO hat π -Charakter zwischen C(11) über das Kupferatom zu C(90) und π^* -Charakter zwischen C(90) und N(70) bzw. C(11) und N(8). Die Elektronendichte am Kupfer wird somit beim Übergang geringer. Während im HOMO eher ein antibindender Charakter zwischen Kupfer und den angrenzenden Kohlenstoffatomen vorliegt, ist der Charakter des LUMOs bindend. Die Bindungen des Kupfers werden somit um 0.03 \AA kürzer. Im LUMO liegt wie beschrieben π^* -Charakter vor. Somit werden die Bindungen von C(11) und C(90) zu den angrenzenden Stickstoffatomen um 0.02 \AA länger. Dies ist auch in den Differenzdichten zu erkennen.

5.2.2.2 DFT/MRCI

Wie oben bereits beschrieben, liegt auch ausgehend von der S_1 -Geometrie bei der S_0 - S_1 -Anregungen MLCT. Für den $\text{Cu}(\text{CAAC})_2$ -Komplex wurde anhand der Daten der VIBES-Rechnung ein Emissionsspektrum im Vakuum bei Raumtemperatur erstellt, das in Abbildung 62 zu sehen ist. Darin liegt nur ein Maximum bei etwa 400 nm .

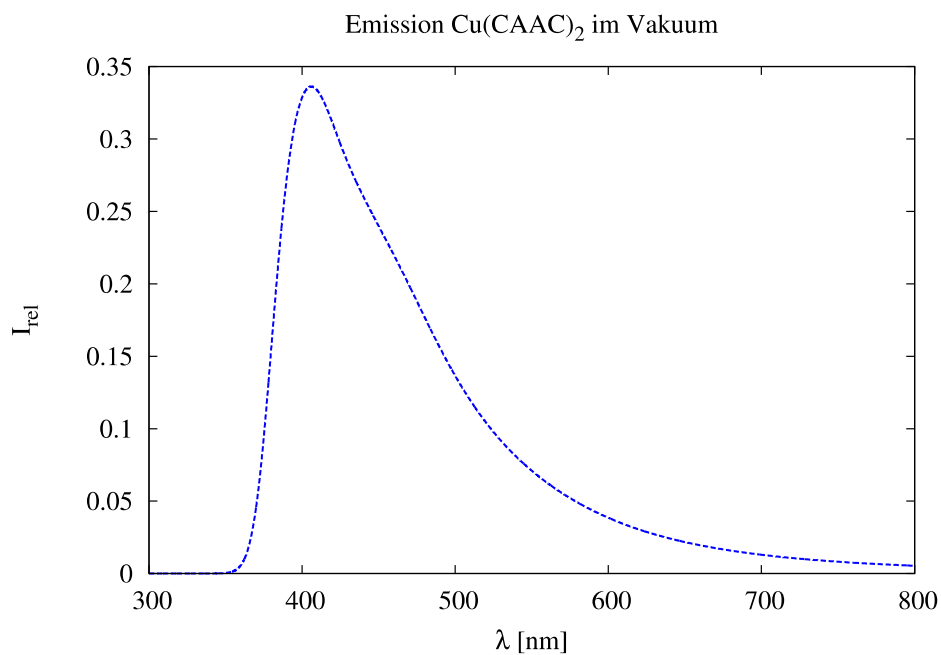


Abbildung 62: Berechnetes Emissionsspektrum des Cu(CAAC)₂-Komplexes im Vakuum.

5.2.3 T₁-Geometrie

5.2.3.1 Struktur

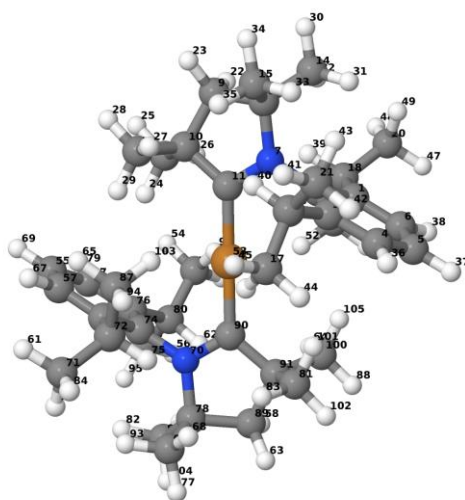


Abbildung 63: optimierte T₁-Geometrie des Cu(CAAC)₂-Komplexes im Vakuum

In der T₁-Geometrie stimmen die Bindungslängen bis auf drei Bindungen in den Längen mit denen der S₁-Geometrie überein. Die Abweichung beträgt jeweils 0.01 Å. Die Bindungswinkel weichen um maximal 2.2° von denen der S₁-Geometrie und um maximal 4.6° von der S₀-Geometrie ab.

Bei der Anregung vom S_0 - in den T_1 -Zustand kommt es zu einer Verkürzung der Bindungslänge zwischen C(11) und Cu(54) um 0.02 \AA und um 0.04 \AA zwischen C(90) und Cu(54). Die Bindungen von C(11) zu N(7) und C(90) zu N(70) werden hingegen um 0.02 \AA bzw. 0.03 \AA kürzer. Dadurch kommt es zu einer leichten Veränderung zwischen den beiden CAAC-Liganden. Wie in der S_1 -Geometrie, lassen sich auch die Bindungslängenveränderungen der T_1 -Geometrie anhand der Differenzdichten und Molekülorbitale erklären. Die S_0 - T_1 -Differenzdichten ausgehend von der S_0 - und T_1 -Geometrie zeigen, dass die Elektronenendichte bei der Anregung vom d_z^2 -Orbital auf die antibindenden p-Orbitale von C(90) und N(70) sowie C(11) und N(7) übertragen wird. Durch den π^* -Charakter der C(11)-N(7) und C(90)-N(70)-Bindungen werden diese Bindungen durch die Anregung in den T_1 -Zustand entsprechend länger. Zwischen C(11) und C(90) liegt hingegen π -Charakter vor, wodurch die Cu-C-Bindungen kürzer werden. Den Hauptanteil an der Anregung vom S_0 in den T_1 -Zustand haben, ausgehend von der S_0 - und der T_1 -Geometrie, der HOMO-LUMO-Übergang mit einem geringeren Anteil des Übergangs vom HOMO-4 ins LUMO. Die Orbitale der T_1 -Geometrie entsprechen denen in der S_0 - und S_1 -Geometrie.

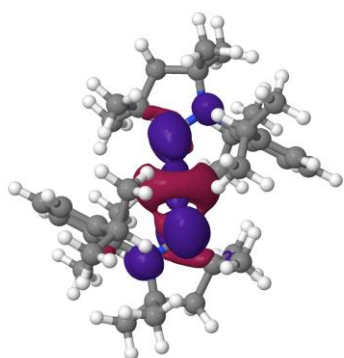


Abbildung 64: T_1 - S_0 -Differenzdichte ausgehend von der T_1 -Geometrie des $\text{Cu}(\text{CAAC})_2$ -Komplexes im Vakuum.

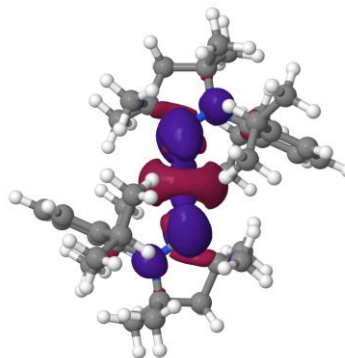


Abbildung 65: T_1 - S_0 -Differenzdichte ausgehend von der S_0 -Geometrie des $\text{Cu}(\text{CAAC})_2$ -Komplexes im Vakuum.

5.2.3.2 DFT/MRCI

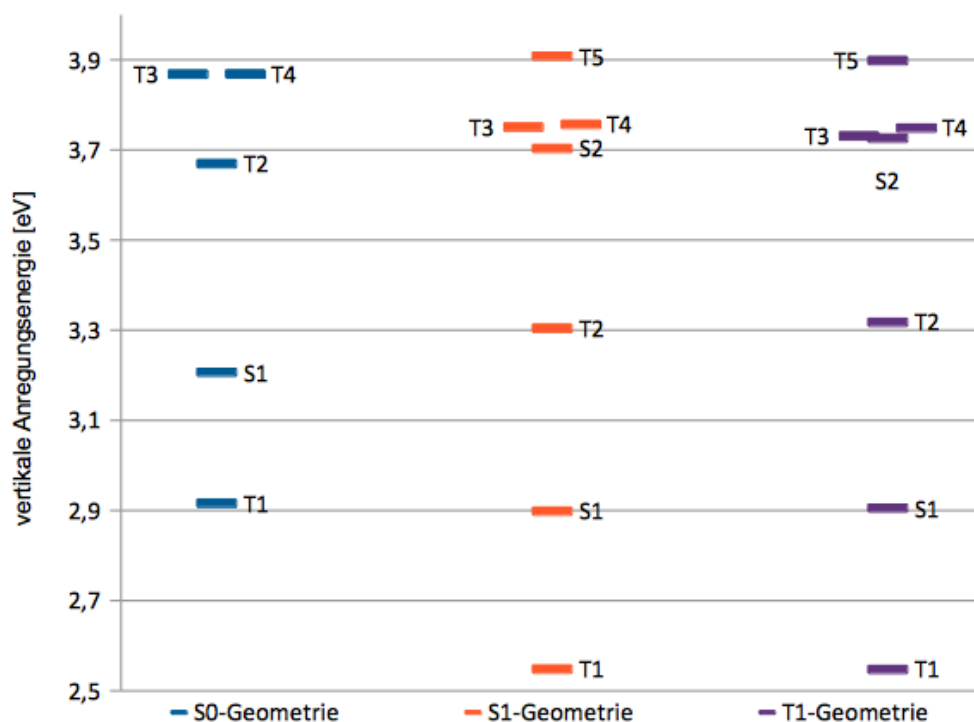


Abbildung 66: vertikale Anregungsenergien des Cu(CAAC)₂-Komplexes ausgehend von S₀-, S₁- und T₁-Geometrien mit Bezug zum Grundzustand.

In Abbildung 66 sind die vertikalen Anregungsenergien der S₀-, S₁- und T₁-Geometrien des Cu(CAAC)₂-Komplexes in Bezug zur Grundzustandsenergie der S₀-Geometrie dargestellt. Die T₁-Anregung liegt stets als einzige Anregung unterhalb der S₁-Anregung. Als energetisch nächst höherliegende Anregung folgt die T₂-Anregung. Die T₃- und T₄-Anregungen liegen energetisch in allen drei Fällen sehr nah beieinander. In der S₀-Geometrie sind die Anregungsenergien annähernd gleich. Die berechneten Differenzdichten zeigen, dass es sich dabei um die gleiche Anregung am jeweils anderen Liganden handelt. In der T₁-Geometrie ist der Abstand zwischen S₂- und T₂-Anregung noch geringer als der zwischen T₂- und T₃-Anregung. Die vertikalen Anregungsenergien des S₃- und S₄-Zustandes liegen oberhalb von 4 eV und sind aus diesem Grund nicht mit aufgetragen. Für die Phosphoreszenz scheinen diese beiden Zustände dennoch interessant zu sein. Aus diesem Grund wurden auch für diese beiden Zustände neben dem S₁- und T₁-Zustand Differenzdichten berechnet. Zwischen den Differenzdichten des S₃- und S₄-Zustandes bestehen nur minimale Unterschiede. Auch zwischen denen des S₁- und T₁-Zustandes sind die Unterschiede gering. In allen vier Fällen liegt MLCT vor. Für den S₁- und T₁-Zustand ist dieser deutlicher als für den S₃- und S₄-Zustand.

Durch die später noch aufgeführten großen Spin-Bahn-Matrixelemente vom T_1 -Zustand mit dem S_3 - und S_4 -Zustand, scheinen diese beiden Zustände Intensität an den T_1 -Zustand abgeben zu können. Der S_1 - und der T_1 -Zustand sind die Zustände aus denen es zur Emission kommen kann und zwischen denen die (R)ISC-Ratenkonstanten berechnet wurden. Aus diesem Grund, wurden die Differenzdichten für die Übergänge vom S_0 -Zustand in den S_1 -, S_3 -, S_4 - und T_1 -Zustand an der T_1 -Geometrie berechnet. In diesen sind die elektronischen Übergänge der verschiedenen Anregungen noch einmal deutlich erkennbar. Die Differenzdichte des S_3 und des S_4 -Zustandes zeigen große Ähnlichkeit miteinander und mit der zuvor beschriebenen S_0 - T_1 -Differenzdichte. Bei der Anregung in diese Zustände wird die Elektronendichte vom d_{z^2} -Orbital des Kupfers auf C(11), N(7), C(90) und N(70) übertragen. Dadurch bildet sich π^* -Charakter zwischen C(11) und N(7) bzw. C(90) und N(70) sowie π -Charakter zwischen C(11) und C(90) aus. Bei der Anregung in den S_1 -Zustand wird ebenfalls die Elektronendichte aus dem d_{z^2} -Orbital auf die p-Orbitale von C(11), C(90), N(7) und N(70) übertragen. Zwischen C(90) und C(11) liegt dabei jedoch π^* -Charakter vor.

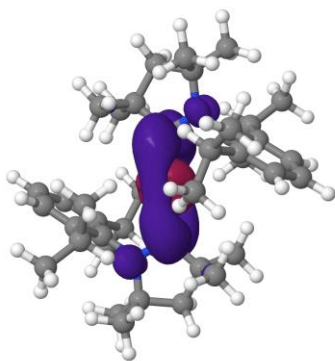


Abbildung 67: S_4 - S_0 -Differenzdichte ausgehend von der T_1 -Geometrie des $\text{Cu}(\text{CAAC})_2$ -Komplexes im Vakuum.

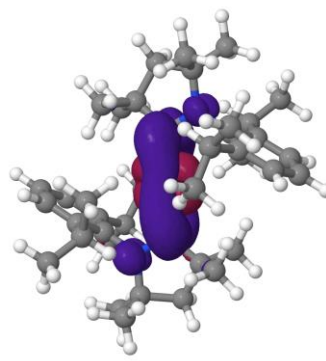


Abbildung 68: S_3 - S_0 -Differenzdichte ausgehend von der T_1 -Geometrie des $\text{Cu}(\text{CAAC})_2$ -Komplexes im Vakuum.

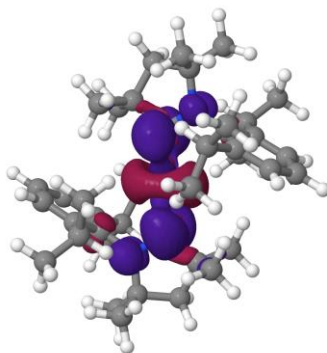


Abbildung 69: S_1 - S_0 -Differenzdichte ausgehend von der T_1 -Geometrie des $\text{Cu}(\text{CAAC})_2$ -Komplexes im Vakuum.

5.2.4 Ratenkonstanten

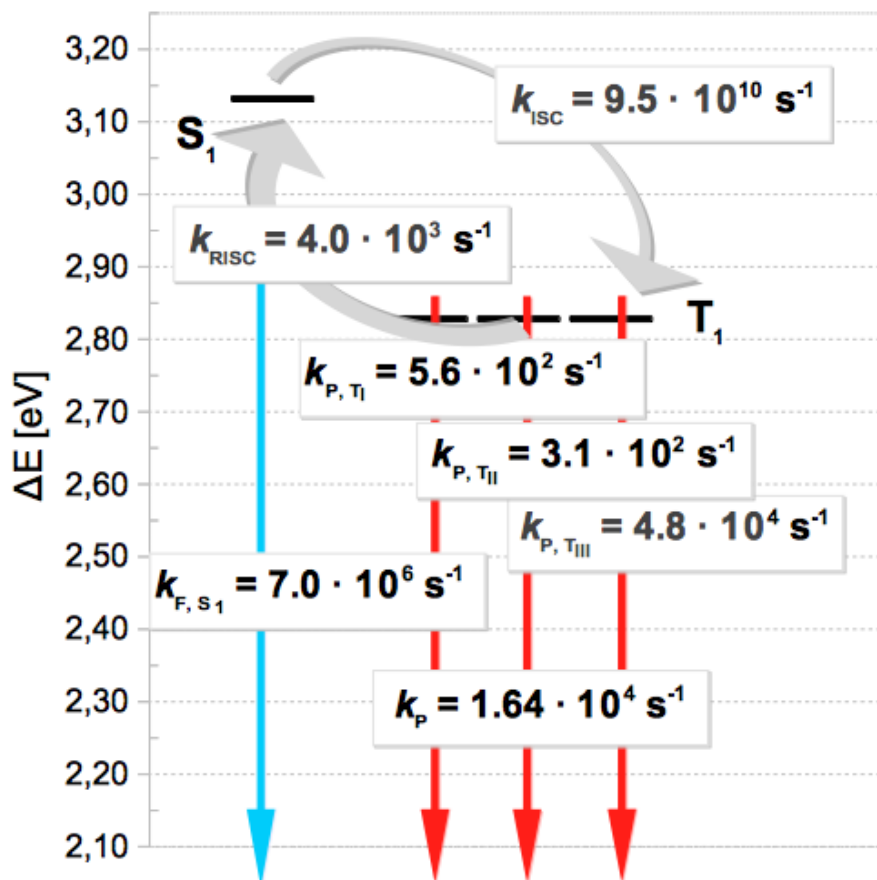


Abbildung 70: Ratenkonstanten der Ratenkonstanten des Cu(CAAC)₂-Komplexes im Vakuum.

Für den Cu(CAAC)₂-Komplex wurden ebenfalls Fluoreszenz-, Phosphoreszenz-, ISC- und RISC-Ratenkonstanten berechnet. Die größte Ratenkonstante besitzt im Vakuum das ISC. Obwohl auch beim Cu(CAAC)₂-Komplex der Energieabstand zwischen T₁- und S₁-Zustand mit 2446 cm⁻¹ recht groß ist, ist die RISC-Ratenkonstante hier deutlich größer als die der Phosphoreszenz.

Auch beim Cu(CAAC)₂-Komplex hat der dritte T₁-Zustand eine deutlich höhere Ratenkonstante als die der beiden anderen. Bei Raumtemperatur ergibt sich so eine über die drei Zustände gemittelte Phosphoreszenzlebensdauer von 61 μ s. Somit ist die Fluoreszenz mit einer Lebensdauer von 144 ns deutlich schneller. Die berechnete ISC-Ratenkonstante ist dabei jedoch auch größer als die Ratenkonstante der Fluoreszenz. Die Ratenkonstante des RISC ist ebenfalls größer als die der Phosphoreszenz. Dadurch scheint die Emission zum größten Teil in Form von Phosphoreszenz zu erfolgen.

Tabelle 12: Spin-Bahn-Matrixelemente[cm⁻¹] des Cu(CAAC)₂-Komplexes in T₁-Geometrie im Vakuum.

	$\langle T_1 HSO_x S_n \rangle$	$\langle T_1 HSO_y S_n \rangle$	$\langle T_1 HSO_z S_n \rangle$	Summe der Quadrate
$\langle T_1 HSO S_0 \rangle$	7,273	-27,206	8,597	866,984
$\langle T_1 HSO S_1 \rangle$	-0,179	1,145	1,387	3,265
$\langle T_1 HSO S_2 \rangle$	8,149	8,180	-1,273	134,938
$\langle T_1 HSO S_3 \rangle$	-44,614	286,691	337,536	198.112,892
$\langle T_1 HSO S_4 \rangle$	91,687	-317,829	254,625	174.255,774

Die mit Spock berechneten Spin-Bahn-Matrix-Elemente ausgehend von der T₁-Geometrie sind in Tabelle 12 aufgeführt. Diese zeigen deutlich, dass die Spin-Bahn-Kopplung vom T₁-Zustand mit S₁- und S₂-Zustand klein und die mit dem S₃- und S₄-Zustand groß ist. Auch die Oszillatorstärke der Anregung vom S₀- in den S₃-Zustand ist ausgehend von der S₀-Geometrie groß, während sie in der T₁-Geometrie eher klein ist. Durch die großen Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelemente scheinen der S₃- und S₄-Zustand Intensität an den T₁-Zustand abgeben zu können.

5.2.5 Vergleich mit TDDFT-Rechnungen und Experiment

Im experimentellen Absorptionsspektrum liegen zwei kleine Maxima bei 347 nm und 329 nm. Diese werden von Gernert et al. der S₀-S₁-Anregung zugeordnet.[4] Im Bereich von 390 nm liegt bei ihnen ebenfalls ein Maximum, das sie der S₀-T₁-Anregung zuordnen. Dieses Maximum ist jedoch so gering, dass es in den Abbildungen nicht erkennbar ist. Die berechneten Spektren zeigen im entsprechenden Bereich hingegen kein weiteres Maximum.

Das berechnete Emissionsspektrum im Vakuum hat sein Maximum bei etwa 400 nm. Für das experimentelle Spektrum des Komplexes im festen Zustand gibt es ebenfalls nur ein Maximum bei 398 nm. Somit stimmen auch das berechnete und das experimentelle Emissionsspektrum des Komplexes exzellent miteinander überein. Im Experiment liegt das Maximum der Emission, nachdem der Komplex in THF gelöst wurde, bei 405 nm. Das Spektrum ist somit leicht rotverschoben gegenüber dem Spektrum in Festphase. Durch die oben beschriebene abschirmende Wirkung der Liganden hat das Lösungsmittel auf die Emission somit deutlich weniger Einfluss als beim CuCl(CAAC)-Komplex.

Die experimentelle Emissionslebensdauer des Komplexes in Festphase beträgt bei Raumtemperatur $6.9 \mu\text{s}$ und liegt damit zwischen den berechneten Emissionslebensdauern der Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Gernert et al.[4] haben die Emission der Phosphoreszenz zugeordnet. Da das bei Raumtemperatur im Vakuum berechnete Emissionsspektrum der Fluoreszenz jedoch exzellent mit dem experimentellen Emissionsspektrum übereinstimmt, scheint auch Fluoreszenz aufzutreten. Zwar liegt die gemessene Lebensdauer des Komplexes im Mikrosekundenbereich, der meist der Phosphoreszenz zugeordnet wird, bei den betrachteten Übergängen handelt es sich jedoch um Übergänge vom Metall auf die Liganden, die ebenfalls oft langsam erfolgen. Die große ISC- und kleine RISC-Ratenkonstante hingegen bestärkt die Vermutung, dass Phosphoreszenz auftritt, die den Hauptanteil an der Emission des Komplexes hat.

Ausgehend von der S_0 -Geometrie findet sowohl bei der DFT/MRCI-Rechnung als auch bei der TDDFT-Rechnung von Gernert et al. die S_0 - S_1 -Anregung vom HOMO ins LUMO statt. Bei der DFT/MRCI-Rechnung hat auch der HOMO-4-LUMO-Übergang Anteil an dieser Anregung. Die Anregungsenergien der DFT/MRCI-Rechnungen liegen alle unterhalb der entsprechenden Anregungsenergien der TDDFT-Rechnungen. Bei der Anregung in den T_2 -Zustand stimmt die Hauptanregung der beiden Rechnungen ebenfalls überein. Bei den Anregungen in den T_5 -, T_8 - und T_{11} -Zustand hingegen unterscheiden sich die beiden Rechnungen stark.

Ausgehend von der T_1 -Geometrie liegen die Anregungsenergien der TDDFT-Rechnung in die Zustände von S_1 bis S_5 und S_{10} bis S_{12} oberhalb der Anregungsenergien der DFT/MRCI-Rechnung. Die beiden Rechnungen stimmen in ihrer Hauptanregung in den S_1 - und S_2 -Zustand überein. Bei der S_1 -Anregung ist dies der HOMO-LUMO-Übergang und bei der S_2 -Anregung der Übergang von HOMO ins LUMO+1. Die jeweiligen Orbitale entsprechen einander ebenfalls. Die weiteren Anteile und auch die Anregungen in die anderen Zustände unterscheiden sich hingegen stark. Während die Oszillatorstärke in der DFT/MRCI-Rechnung für die Anregung in den S_4 -Zustand groß ist, ist diese in der TDDFT-Rechnung klein. Die Oszillatorstärke für die Anregung in den S_9 -Zustand ist hingegen in der TDDFT-Rechnung groß und in der DFT/MRCI-Rechnung klein.

6 Zusammenfassung und Vergleich

Während der CuCl(CAAC)-Komplex eine große Abhängigkeit vom Lösungsmittel aufweist, hat das Lösungsmittel auf den Cu(CAAC)₂-Komplex nur einen geringen Einfluss. Für den Grundzustand ist dabei die Beschreibung der THF-Umgebung mit COSMO besser geeignet als die Beschreibung mit cLR. Die angeregten Zustände der betrachteten Komplexe sind jedoch langlebig. Bei COSMO findet keine Anpassung des Lösungsmittels an die angeregten Zustände des gelösten Moleküls statt, in der cLR-Methode schon. Aus diesem Grund ist die Lösungsmittelbeschreibung der angeregten Zustände mit der cLR-Methode besser geeignet. Besonders gut zu erkennen ist der Lösungsmittelinfluss in den Absorptionsspektren. Während das Spektrum des CuCl(CAAC)-Komplexes in THF blauverschoben ist, stimmt das des Cu(CAAC)₂-Komplexes in THF annähernd mit dem im Vakuum überein. Dies ist auf die Dipolmomente zurückzuführen. Während im CuCl(CAAC)-Komplex durch Anregung das Dipolmoment stark verändert wird, bleibt es im Cu(CAAC)₂-Komplex auch nach Anregung annähernd konstant. Beim Vergleich der Absorptionsspektren mit dem Experiment zeigen die Rechnungen für beide Komplexe eine gute Übereinstimmung. Die Berechnung des CuCl(CAAC)-Komplexes beschreibt das Experiment dabei etwas besser als die des Cu(CAAC)₂-Komplexes. Das berechnete Emissionsspektrum des Cu(CAAC)₂-Komplexes stimmt hingegen exzellent mit dem gemessenen Emissionsspektrum überein. Gernert et al.[4] haben diese Emission hingegen als Phosphoreszenz gedeutet. Die hohe ISC-Ratenkonstante und die RISC-Ratenkonstante, die deutlich größer als die Phosphoreszenzratenkonstante ist, legen nahe, dass der Hauptanteil der Emission durch Phosphoreszenz erfolgt. Für den CuCl(CAAC)-Komplex im Vakuum sind ISC- und Fluoreszenzratenkonstanten jedoch annähernd gleich groß und die Phosphoreszenzratenkonstante etwas größer als die des RISC. Dadurch ist anzunehmen, dass in diesem Komplex der Anteil der Phosphoreszenz geringer und der Fluoreszenz größer ist.

Bei der Torsion um den N(7)-C(11)-C(90)-N(70)-Winkel zeigt das Absorptionsspektrum keine Veränderung. Die Energien der Zustände S₀, S₁, S₃, T₁ und T₂ verlaufen bei Torsion annähernd parallel. Zwischen dem S₃ und S₄-Zustand kommt es jedoch zum Wechsel der beiden Zustände. Entsprechend kommt es bei den Übergangsmomenten von S₁- und S₂-Zustand nur zu kleinen Veränderungen und bei S₃- und S₄- zu einer Veränderung von 0 Debye zu 3 Debye bzw. umgekehrt.

Bei dem bereits von Föllner et al.[61] untersuchten Komplex handelt es sich um einen dreifachkoordinierten NHC-Cu^I-N-N-Komplex. Anders als bei den untersuchten Kupferkomplexen ist der Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplett-Zustand bei diesem Komplex eher gering und beträgt nur 650 cm⁻¹. Dadurch können sowohl ISC als auch RISC deutlich schneller erfolgen. Die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzratenkonstanten sind bei diesem Komplex hingegen kleiner als in den Cu(CAAC)-Komplexen. Die für den NHC-Cu^I-N-N-Komplex gemessene Emissionslebensdauer liegt zwischen der berechneten Emissionslebensdauer der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz. Dies ist auch für die in dieser Arbeit betrachteten Cu(CAAC)-Komplexe der Fall.

Für den NHC-Cu^I-N-N-Komplex wurde wie für den Cu(CAAC)₂-Komplex ein Torsionsscan durchgeführt. Anders als beim Cu(CAAC)₂-Komplex treten durch die Torsion große Unterschiede der Energien der einzelnen Zustände und der Absorptionsspektren auf.

Die Anregungen des S₁- und T₂-Zustand erfolgen bei diesem Komplex aus dem d_{xy}-Orbital des Kupfers und den p-Orbitalen der Stickstoffatome des Phenanthrolin-Liganden, die zusammen einen d/σ-Charakter ausbilden. Die Anregung des T₁-Zustandes erfolgt hingegen aus dem HOMO-4 und HOMO-5 die d/π-Charakter haben. Dieser kommt durch die d_{xz}-Orbitale am Kupfer und den π-Charakter zwischen Phenanthrolin- und NHC-Liganden zustande. LUMO und LUMO+1, in die angeregt wird, haben π*-Charakter am Phenanthrolin. Somit liegt für die S₁- und T₂-Anregung hauptsächlich MLCT und für die T₁-Anregung MLCT gemischt mit CT zwischen NHC und Phenanthrolin vor. Sowohl für die S₁- als auch für die T₁-Anregung liegt bei den betrachteten Cu(CAAC)-Komplexen MLCT bzw. XMLCT vor. Große strukturelle Ähnlichkeit mit dem betrachteten CuCl(CAAC)-Komplex weisen die von Hamze et al.[62] untersuchten Cu(CAAC)-Komplexe auf. Für diesen Komplex wurde zwei Absorptionsmaxima bei 269 nm und 328 nm in Dichlormethan gemessen. Die für den CuCl(CAAC)-Komplex berechneten Absorptionsmaxima liegen in THF bei 205 nm und 281 nm und sind somit deutlich blauverschoben gegenüber dem anderen Komplex. Für die Emission liegt das gemessene Maximum bei 424 nm. Die berechnete vertikale S₀-S₁-Anregungsenergie an der S₁-Geometrie im Vakuum beträgt hingegen 489 nm und ist verglichen mit dem Experiment rotverschoben. Die gemessene Emissionslebensdauer beträgt 22 μs was in etwa der Emissionslebensdauer die Gernert et al.[4] für den berechneten Komplex gemessen

haben entspricht. Diese liegt also ebenfalls zwischen den beiden berechneten Emissionslebensdauern der Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Die von Hamze et al.[62] gemessene Ratenkonstante des nicht-strahlenden Zerfalls liegt hingegen in der gleichen Größenordnung wie die berechnete Ratenkonstante des RISC im Vakuum. Der große Energieunterschied zwischen dem S_1 - und T_1 -Zustand lässt jedoch vermuten, dass RISC eher seltener auftritt und in den Rechnungen womöglich überschätzt wird.

Sowohl die Rechnungen, als auch die Experimente [4, 62] zeigen jedoch eine ausgezeichnete Lumineszenz der Cu(CAAC)-Komplexe und bestätigen die Eignung für den Einsatz in OLEDs.

7 Literatur

1. Guido, C.A., Caprasecca, S.; *STATE-SPECIFIC CORRECTION TO SOLVENT POLARIZATION RESPONSE: THE CORRECTED LINEAR RESPONSE APPROACH* <https://molecolab.dcci.unipi.it/tools/white-papers/pisalr/> abgerufen am 30.10.2017
2. Föller, J., Marian, C.M., unveröffentlicht.
3. Marian, C.M., *Photochemie und Photophysik auf dem Computer - Brauchen wir noch Experimente?*, in *Jahrbuch der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf*. 2004.
4. Gernert, M., et al., *A Cyclic Alkyl(amino)carbene as Two-Atom pi-Chromophore Leading to the First Phosphorescent Linear CuI Complexes*. *Chemistry*, 2017. **23**(9): p. 2206-2216.
5. Uoyama, H., et al., *Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence*. *Nature*, 2012. **492**(7428): p. 234-8.
6. Im, Y., et al., *Molecular Design Strategy of Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters*. *Chemistry of Materials*, 2017. **29**(5): p. 1946-1963.
7. Adachi, C., et al., *Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device*. *Journal of Applied Physics*, 2001. **90**(10): p. 5048-5051.
8. Nakanotani, H., et al., *High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters*. *Nat Commun*, 2014. **5**: p. 4016.
9. Masui, K., Nakanotani, H., C. Adachi, C.; *Analysis of exciton annihilation in high-efficiency sky-blue organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence*. *Organic Electronics*, 2013. **14**(11): p. 2721-2726.
10. Noguchi, Y., et al., *Charge carrier dynamics and degradation phenomena in organic light-emitting diodes doped by a thermally activated delayed fluorescence emitter*. *Organic Electronics*, 2015. **17**: p. 184-191.
11. Kitamoto, Y., et al., *Dimesitylarylborane-based luminescent emitters exhibiting highly-efficient thermally activated delayed fluorescence for organic light-emitting diodes*. *Organic Electronics*, 2016. **34**: p. 208-217.
12. Marian, C.M. Kleinschmidt, M., Etinski, M.; *Intersystem Crossing Processes in TADF Emitters*, in *Highly Efficient OLEDs, Materials Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence*, Yersin, Editor. 2018.
13. Juris, A., et al., *Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence*. *Coordination chemistry reviews*, 1988. **84**: p. 85-277.
14. Baryshnikov, G., Minaev, B., Agren, H.; *Theory and Calculation of the Phosphorescence Phenomenon*. *Chem Rev*, 2017. **117**(9): p. 6500-6537.
15. Atkins, P. and J. De Paula, *Atkins' Physical Chemistry*. 2014, OUP Oxford. ISBN.
16. Etinski, M., Tatchen, J., Marian, C.M. *Thermal and solvent effects on the triplet formation in cinnoline*. *Phys Chem Chem Phys*, 2014. **16**(10): p. 4740-51.
17. Stephen, M.B., L. Rodney, L.; *Sum rule for environmentally modified spontaneous emission rates*. *Quantum and Semiclassical Optics: Journal of the European Optical Society Part B*, 1998. **10**(4): p. 591.
18. Salzmann, S., et al., *Photophysical Properties of Structurally and Electronically Modified Flavin Derivatives Determined by Spectroscopy and Theoretical Calculations*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009. **113**(33): p. 9365-9375.
19. Kleinschmidt, M., Tatchen, J., Marian, C.M.; *SPOCK.Cl: a multireference spin-orbit configuration interaction method for large molecules*. *J Chem Phys*, 2006. **124**(12): p. 124101.
20. Reinhold, J., *Quantentheorie der Moleküle: Eine Einführung*. 2012: Springer-Verlag.
21. Hohenberg, P., Kohn, W. *Inhomogeneous Electron Gas*. *Physical Review*, 1964. **136**(3B): p. B864-B871.
22. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. *Physical Review Letters*, 1996. **77**(18): p. 3865-3868.
23. Fiolhais, C., Nogueira, F., Marques, M.A.; *A primer in density functional theory*. Vol. 620. 2003: Springer Science & Business Media.
24. Burke, K., Perdew, J., Ernzerhof, M.; *Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]*. *Phys. Rev. Lett*, 1997. **78**: p. 1396.
25. Perdew, J.P., Yue, W.; *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*. *Physical Review B*, 1986. **33**(12): p. 8800-8802.
26. Adamo, C., Barone, V.; *Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model*. *The Journal of Chemical Physics*, 1999. **110**(13): p. 6158-6170.
27. Runge, E., Gross, E.K.U.; *Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems*. *Physical Review Letters*, 1984. **52**(12): p. 997-1000.

28. Van Leeuwen, R., *Key Concepts in Time-Dependent Density-Functional Theory*. International Journal of Modern Physics B, 2001. **15**(14): p. 1969-2023.
29. Grimme, S., Waletzke, M.; *A combination of Kohn–Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods*. The Journal of Chemical Physics, 1999. **111**(13): p. 5645-5655.
30. Escudero, D., Thiel, W.; *Assessing the density functional theory-based multireference configuration interaction (DFT/MRCI) method for transition metal complexes*. J Chem Phys, 2014. **140**(19): p. 194105.
31. Lyskov, I., Kleinschmidt, M., Marian, C. M., *Redesign of the DFT/MRCI Hamiltonian*. J Chem Phys, 2016. **144**(3): p. 034104.
32. Liptay, W., *Electrochromism and Solvatochromism*. Angewandte Chemie International Edition, 1969. **8**(3): p. 177-188.
33. Klamt, A., Schuurmann, G.; *COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1993(5): p. 799-805.
34. Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R.; *Quantum mechanical continuum solvation models*. Chemical reviews, 2005. **105**(8): p. 2999-3094.
35. Tomasi, J., Cammi, R., Mennucci, B.; *Medium effects on the properties of chemical systems: An overview of recent formulations in the polarizable continuum model (PCM)*. International Journal of Quantum Chemistry, 1999. **75**(4-5): p. 783-803.
36. Tomasi, J., Persico, M.; *Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent*. Chemical reviews, 1994. **94**(7): p. 2027-2094.
37. Caricato, M., et al., *Formation and relaxation of excited states in solution: a new time dependent polarizable continuum model based on time dependent density functional theory*. J Chem Phys, 2006. **124**(12): p. 124520.
38. Marian, C.M., *Spin-orbit coupling and intersystem crossing in molecules*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2012. **2**(2): p. 187-203.
39. Pitzer, R.M., Winter, P.W.; *Electronic-structure methods for heavy-atom molecules*. The Journal of Physical Chemistry, 1988. **92**(11): p. 3061-3063.
40. Ermler, W.C., Ross, R.B., Christiansen, P.A.; *Spin-orbit coupling and other relativistic effects in atoms and molecules*. Advances in quantum chemistry, 1988. **19**: p. 139-182.
41. Steffen, C., et al., *TmoleX--a graphical user interface for TURBOMOLE*. J Comput Chem, 2010. **31**(16): p. 2967-70.
42. *TURBOMOLE V7.0 2015 und V5.10 2008, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>*.
43. Arnim, M., Ahlrichs, R. *Parallelization of Density Functional and RI-Coulomb Approximation in Turbomole*. J. Comput. Chem, 1998. **19**: p. 1746-1757.
44. Peterson, K.A., Puzzarini, C.; *Systematically convergent basis sets for transition metals. II. Pseudopotential-based correlation consistent basis sets for the group 11 (Cu, Ag, Au) and 12 (Zn, Cd, Hg) elements*. Theoretical Chemistry Accounts, 2005. **114**(4-5): p. 283-296.
45. Figgen, D., et al., *Energy-consistent pseudopotentials for group 11 and 12 atoms: adjustment to multi-configuration Dirac–Hartree–Fock data*. Chemical Physics, 2005. **311**(1-2): p. 227-244.
46. Eichkorn, K., et al., *Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials*. Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta), 1997. **97**(1): p. 119-124.
47. Schäfer, A., Horn, H., Ahlrichs, R. *Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr*. The Journal of chemical physics, 1992. **97**(4): p. 2571-2577.
48. Furche, F., Ahlrichs, R.; *Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties*. The Journal of Chemical Physics, 2002. **117**(16): p. 7433-7447.
49. Chen, Z., Hojo, M.; *Relationship between Triple Ion Formation Constants and the Salt Concentration of the Minimum in the Conductometric Curves in Low-Permittivity Solvents*. The journal of physical chemistry. B, 1997. **101**(50): p. 10896-10902.
50. Frisch, M.J., et al., *Gaussian 16*. 2016: Wallingford, CT.
51. Kleinschmidt, M., et al., *Parallel multireference configuration interaction calculations on mini-beta-carotenes and beta-carotene*. J Chem Phys, 2009. **130**(4): p. 044708.
52. Becke, A.D., *A new mixing of Hartree–Fock and local density - functional theories*. The Journal of Chemical Physics, 1993. **98**(2): p. 1372-1377.
53. Lee, C., Yang, W., Parr, R.G.; *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Physical Review B, 1988. **37**(2): p. 785-789.
54. Williams, T., et al., *Gnuplot 4.4: an interactive plotting program*, 2010. URL <http://www.gnuplot.info>, 2017.

55. Shao, Y., et al., *Spartan'08, Wavefunction, Inc. Irvine, CA*. Phys. Chem. Chem. Phys, 2006. **8**: p. 3172-3191.
56. Deglmann, P., Furche, F; *Efficient characterization of stationary points on potential energy surfaces*. The Journal of Chemical Physics, 2002. **117**(21): p. 9535-9538.
57. Deglmann, P., Furche, F., Ahlrichs, R.; *An efficient implementation of second analytical derivatives for density functional methods*. Chemical physics letters, 2002. **362**(5): p. 511-518.
58. Etinski, M., Tatchen, J.; Marian, C.M.; *Time-dependent approaches for the calculation of intersystem crossing rates*. J Chem Phys, 2011. **134**(15): p. 154105.
59. Kleinschmidt, Tatchen, J.; Marian, C.M.; *Spin-orbit coupling of DFT/MRCI wavefunctions: Method, test calculations, and application to thiophene*. Journal of computational chemistry, 2002. **23**(8): p. 824-833.
60. Jmol, J., *an open-source Java viewer for chemical structures in 3D*. Jmol web page: <http://www.jmol.org/>, last accessed, 2013. **15**.
61. Föllner, J., Kleinschmidt, M., Marian, C.M.; *Phosphorescence or Thermally Activated Delayed Fluorescence? Intersystem Crossing and Radiative Rate Constants of a Three-Coordinate Copper(I) Complex Determined by Quantum-Chemical Methods*. Inorg Chem, 2016. **55**(15): p. 7508-16.
62. Hamze, R., et al., *Phosphorescent 2-, 3- and 4-coordinate cyclic (alkyl)(amino)carbene (CAAC) Cu(I) complexes*. Chem Commun (Camb), 2017. **53**(64): p. 9008-9011.

8 Anhang

Tabelle 13: Bindungslängen des CuCl(CAAC)-Komplexes in Vakuum und THF im Grundzustand sowie der Kristallstruktur.

Bindung	Bindungslängen [Å]			
	Vakuum	COSMO	PCM	Kristallstruktur
Cu53-Cl54/ Cu2-Br1	2,09	2,12	2,12	2,23
C11-Cu53	1,86	1,87	1,87	1,88
N7-C11	1,31	1,31	1,31	1,3
C10-C11	1,52	1,51	1,51	1,52
C9-C10	1,54	1,54	1,54	1,55
C8-C9	1,54	1,54	1,54	1,54
N7-C8	1,51	1,52	1,52	1,54
C2-N7	1,44	1,44	1,44	1,46
C1-C2	1,41	1,41	1,41	1,41
C2-C3	1,41	1,41	1,41	1,4
C3-C4	1,4	1,4	1,4	1,4
C4-C5	1,39	1,39	1,39	1,38
C5-C6	1,39	1,39	1,39	1,38
C1-C6	1,4	1,4	1,4	1,4
C1-C18	1,52	1,52	1,52	1,52
C3-C16	1,52	1,52	1,52	1,52
C10-C12	1,53	1,53	1,53	1,53
C10-C13	1,54	1,54	1,54	1,54
C8-C14	1,53	1,52	1,52	1,53
C8-C15	1,53	1,53	1,53	1,53
C16-C17	1,53	1,53	1,53	1,54
C16-C21	1,53	1,53	1,53	1,53
C18-C19	1,53	1,52	1,53	1,53
C18-C20	1,53	1,53	1,53	1,53

Tabelle 14: Bindungswinkel der Grundzustandsgeometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes im Vakuum und THF sowie der Kristallstruktur.

	Bindungswinkel			
	Vakuum	COSMO	PCM	Kristallstruktur
C11-Cu53-Cl54/ Br1-Cu2-C4	178,4	177,3	177,6	172,9
N7-C11-Cu53	126,1	126,1	126,1	129,4
C10-C11-Cu53	124,9	124,6	124,5	121,7
C2-N7-C8	121,7	122,1	122	120,5
C2-N7-C11	122,1	122	122	123,2
C10-C11-N7	109	109,4	109,3	108,9
N7-C8-C9	100,6	100,5	100,5	100,2
C8-C9-C10	106,7	106,8	106,8	106,8
C9-C10-C11	104,1	104	104	103,9
N7-C8-C14	112	111,9	111,9	111,5
N7-C8-C15	110,7	110,6	110,7	110,5
C9-C10-C13	113	113,1	113,1	112,5
C9-C10-C12	112,2	112,1	112,1	112,5
C11-C10-C12	110,1	110,2	110,2	112
C11-C10-C13	108,1	108,1	108	106,7
C12-C10-C13	109,2	109,2	109,2	109,1
C9-C8-C14	112,4	112,4	112,4	112,5
C9-C8-C15	112,6	112,7	112,7	113,4
C14-C8-C15	108,5	108,5	108,5	108,6
C1-C2-N7	119,2	118,5	118,6	119,1
C3-C2-N7	119,8	119,8	119,7	118,6
C1-C18-C19	109,7	109,8	109,8	113,5
C1-C18-C20	113,4	113,3	113,3	109
C6-C1-C18	118,8	118,8	118,8	119,2
C2-C1-C18	123	123,1	123,1	123,1
C19-C18-C20	111	110,9	110,9	110,1
C4-C3-C16	118,6	118,6	118,6	119,3
C2-C3-C16	123,4	123,4	123,4	123,5
C17-C16-C21	110,7	110,7	110,7	110
C3-C16-C21	113,4	113,3	113,3	113,2
C3-C16-C17	109,8	109,9	109,9	110
C1-C2-C3	121,6	121,7	121,7	122,3
C2-C3-C4	117,7	117,8	117,8	117
C3-C4-C5	121,4	121,4	121,4	121,7
C4-C5-C6	119,7	119,7	119,7	120
C1-C6-C5	121,3	121,3	121,3	121,4
C2-C1-C6	117,9	117,9	117,9	117,4
C8-N7-C11	116,2	115,9	116	

Tabelle 15: Bindungslängen des CuCl(CAAC)-Komplexes in Vakuum und THF der S₁-Geometrie.

Bindung	Bindungslängen [Å]		
	Vakuum	COSMO	PCM
Cu53-Cl54	2,12	2,15	2,15
C11-Cu53	1,9	1,88	1,88
N7-C11	1,38	1,37	1,37
C10-C11	1,51	1,51	1,51
C9-C10	1,55	1,56	1,55
C8-C9	1,55	1,55	1,55
N7-C8	1,48	1,48	1,48
C2-N7	1,42	1,42	1,42
C1-C2	1,42	1,43	1,43
C2-C3	1,42	1,43	1,42
C3-C4	1,4	1,4	1,4
C4-C5	1,39	1,39	1,39
C5-C6	1,39	1,39	1,39
C1-C6	1,4	1,4	1,4
C1-C18	1,52	1,52	1,52
C3-C16	1,52	1,52	1,52
C10-C12	1,54	1,53	1,53
C10-C13	1,54	1,54	1,54
C8-C14	1,53	1,53	1,53
C8-C15	1,53	1,53	1,53
C16-C17	1,53	1,53	1,53
C16-C21	1,53	1,53	1,53
C18-C19	1,53	1,53	1,53
C18-C20	1,53	1,53	1,53

Tabelle 16: Bindungswinkel des CuCl(CAAC)-Komplexes in Vakuum und THF der S₁-Geometrie.

	Bindungswinkel		
	Vakuum	COSMO	cLR
C11-Cu53-C154	166,8	166,4	173,4
N7-C11-Cu53	114,2	107,7	112,2
C10-C11-Cu53	135,6	141,6	137,3
C2-N7-C8	128,5	132,6	130,3
C2-N7-C11	117,3	112,6	115,2
C10-C11-N7	110,2	110,6	110,5
N7-C8-C9	100,2	99,7	100
C8-C9-C10	107,8	108,5	108,2
C9-C10-C11	101,6	100,8	101
N7-C8-C14	112,4	112,4	112,4
N7-C8-C15	112,1	111,6	112,3
C9-C10-C13	112,3	112,4	111,1
C9-C10-C12	111	111,1	112,4
C11-C10-C12	111,7	112	111,9
C11-C10-C13	112,1	112,1	112,1
C12-C10-C13	108,1	108,4	108,3
C9-C8-C14	112,3	112,5	112,3
C9-C8-C15	111,6	111,6	111,6
C14-C8-C15	108,1	108,3	108,2
C1-C2-N7	119,2	119,2	119,3
C3-C2-N7	120,4	120,3	120,3
C1-C18-C19	110,9	111,6	111,2
C1-C18-C20	112,5	111,7	112,2
C6-C1-C18	118,8	118,9	118,8
C2-C1-C18	122,6	122,6	122,7
C19-C18-C20	110,5	110,6	110,4
C4-C3-C16	118,8	119	118,9
C2-C3-C16	122,6	122,5	122,6
C17-C16-C21	110,5	110,6	110,5
C3-C16-C21	112,4	111,7	112,1
C3-C16-C17	111	111,6	111,2
C1-C2-C3	120,3	120,2	120,2
C2-C3-C4	118,6	118,5	118,5
C3-C4-C5	121,3	121,3	121,3
C4-C5-C6	119,8	120,1	119,9
C1-C6-C5	121,3	121,3	121,3
C2-C1-C6	118,6	118,4	118,5
C8-N7-C11	114,2	114,6	114,3

Tabelle 17: Bindungslängen des CuCl(CAAC)-Komplexes in Vakuum und THF der T₁-Geometrie.

Bindung	Bindungslängen [Å]		
	Vakuum	COSMO	cLR
Cu53-Cl54	2,1	2,14	2,13
C11-Cu53	1,86	1,87	1,86
N7-C11	1,38	1,37	1,37
C10-C11	1,51	1,52	1,52
C9-C10	1,55	1,55	1,55
C8-C9	1,54	1,55	1,54
N7-C8	1,49	1,5	1,49
C2-N7	1,43	1,43	1,43
C1-C2	1,42	1,42	1,42
C2-C3	1,42	1,42	1,42
C3-C4	1,4	1,4	1,4
C4-C5	1,39	1,39	1,39
C5-C6	1,39	1,39	1,39
C1-C6	1,4	1,4	1,4
C1-C18	1,52	1,52	1,52
C3-C16	1,52	1,52	1,52
C10-C12	1,53	1,53	1,53
C10-C13	1,54	1,54	1,54
C8-C14	1,53	1,53	1,53
C8-C15	1,53	1,53	1,53
C16-C17	1,53	1,53	1,53
C16-C21	1,53	1,53	1,53
C18-C19	1,53	1,53	1,53
C18-C20	1,53	1,53	1,53

Tabelle 18: Bindungswinkel des CuCl(CAAC)-Komplexes in Vakuum und THF der T₁-Geometrie.

	Bindungswinkel		
	Vakuum	COSMO	cLR
C11-Cu53-C154	135,4	134,1	132,3
N7-C11-Cu53	123	121,1	122,2
C10-C11-Cu53	124	122,1	122,7
C2-N7-C8	124,2	124,8	124,7
C2-N7-C11	122,4	122,3	122,2
C10-C11-N7	110,2	111,1	110,8
N7-C8-C9	101,4	101,3	101,3
C8-C9-C10	107,9	108,3	108,2
C9-C10-C11	100,9	100	100,2
N7-C8-C14	112,9	113,1	113,1
N7-C8-C15	111,1	111,3	110,8
C9-C10-C13	112,4	112,6	112,5
C9-C10-C12	111,4	111,4	111,4
C11-C10-C12	113,1	113,2	113,2
C11-C10-C13	111	111,3	111,2
C12-C10-C13	108,2	108,3	108,3
C9-C8-C14	111,3	111,3	111,3
C9-C8-C15	112,5	112,6	112,6
C14-C8-C15	107,7	107,9	107,8
C1-C2-N7	119,7	119,7	119,7
C3-C2-N7	120	119,8	119,9
C1-C18-C19	110,3	110,3	110,4
C1-C18-C20	113,4	113,3	113,3
C6-C1-C18	118,3	110,3	118,3
C2-C1-C18	123	123,1	123,1
C19-C18-C20	110	109,9	110
C4-C3-C16	118,6	118,7	118,6
C2-C3-C16	122,7	122,6	122,7
C17-C16-C21	110,7	110,9	110,8
C3-C16-C21	113,2	113,3	110,2
C3-C16-C17	110,3	110,1	113,2
C1-C2-C3	120,3	120,5	120,4
C2-C3-C4	118,5	118,5	118,5
C3-C4-C5	121,4	121,3	121,4
C4-C5-C6	119,5	119,6	119,6
C1-C6-C5	121,3	121,4	121,4
C2-C1-C6	118,6		118,5
C8-N7-C11			112,9

Tabelle 19: Bindungslängen der S₀-Geometrie im Vakuum und THF sowie der Kristallstruktur des Cu(CAAC)₂-Komplexes.

	Bindungslängen [Å]			
	Vakuum	COSMO	PCM	Kristallstruktur
Cu53-C90	1,93	1,93	1,93	1,92
C11-Cu53	1,93	1,93	1,93	1,92
N7-C11	1,31	1,31	1,31	1,3
N70-C90	1,31	1,31	1,31	1,3
N7-C8	1,52	1,52	1,52	1,53
N70-C78	1,52	1,52	1,52	1,53
C90-C91	1,52	1,52	1,52	1,53
C10-C11	1,52	1,52	1,52	1,53
C89-C91	1,54	1,54	1,54	1,54
C9-C10	1,54	1,54	1,54	1,54
C78-C89	1,53	1,53	1,53	1,53
C8-C9	1,53	1,53	1,53	1,53
C74-N70	1,45	1,45	1,45	1,46
C2-N7	1,45	1,45	1,45	1,46
C74-C76	1,41	1,41	1,41	1,4
C1-C2	1,41	1,41	1,41	1,4
C59-C74	1,41	1,41	1,41	1,4
C2-C3	1,41	1,41	1,41	1,4
C57-C59	1,4	1,4	1,4	1,4
C3-C4	1,4	1,4	1,4	1,4
C55-C57	1,39	1,39	1,39	1,38
C4-C5	1,39	1,39	1,39	1,38
C55-C97	1,39	1,39	1,39	1,39
C5-C6	1,39	1,39	1,39	1,39
C76-C97	1,4	1,4	1,4	1,4
C1-C6	1,4	1,4	1,4	1,4
C76-C80	1,52	1,52	1,52	1,52
C1-C18	1,52	1,52	1,52	1,52
C59-C72	1,52	1,52	1,52	1,52
C3-C16	1,52	1,52	1,52	1,52
C91-C100	1,53	1,53	1,53	1,53
C10-C12	1,53	1,53	1,53	1,53
C91-C81	1,54	1,54	1,54	1,52
C10-C13	1,54	1,54	1,54	1,52
C78-C92	1,52	1,52	1,52	1,52
C8-C14	1,52	1,52	1,52	1,52
C78-C60	1,53	1,53	1,53	1,52
C8-C15	1,53	1,53	1,53	1,52
C80-C73	1,53	1,53	1,53	1,54
C16-C21	1,53	1,53	1,53	1,54
C80-C96	1,53	1,53	1,53	1,53
C16-C17	1,53	1,53	1,53	1,53
C72-C71	1,53	1,53	1,53	1,54
C18-C19	1,53	1,53	1,53	1,54

C72-C87	1,53	1,53	1,53	1,53
C18-C20	1,53	1,53	1,53	1,53

Tabelle 20: Bindungswinkel der S₀-Geometrie im Vakuum und THF sowie der Kristallstruktur des Cu(CAAC)₂-Komplexes.

	Bindungswinkel [°]			
	Vakuum	COSMO	PCM	Kristallstruktur
C11-Cu53-C90	178,6	178,4	178,4	180
N7-C11-Cu53	123,9	123,9	123,9	119,9
N70-C90-Cu53	124	124	124	119,9
C10-C11-Cu53	127	127	127	131,6
C91-C90-Cu53	127	127	127	131,6
C2-N7-C8	122,5	122,6	122,6	122,1
C74-N70-C-78	122,4	122,6	122,6	122,1
C2-N7-C11	121,6	121,4	121,4	121
C74-N70-C90	121,6	121,5	121,5	121
N7-C11-C10	109,1	109	109	108,5
N70-C90-C91	109	109	109	108,5
N7-C8-C9	100,1	100,1	100,1	99,6
N70-C78-C89	100,1	100,1	100,1	99,6
C8-C9-C10	106,8	106,8	106,8	107,2
C78-C89-C91	106,8	106,8	106,8	107,2
C9-C10-C11	103,7	103,7	103,7	103,9
C90-C91-C89	103,7	103,7	103,7	103,9
N7-C8-C14	112,2	112,2	112,2	111
N70-C78-C92	112,2	112,2	112,2	111
N7-C8-C15	111,1	111	111	111,2
N70-C78-C60	111,1	111	111	111,2
C6-C1-C18	118,5	118,6	118,6	119,1
C97-C76-C80	118,5	118,6	118,6	119,1
C9-C10-C13	112,8	112,8	112,8	114,3
C89-C91-C81	112,8	112,8	112,8	114,3
C9-C10-C12	111,6	111,6	111,6	110,3
C89-C91-C100	111,6	111,6	111,6	110,3
C11-C10-C12	111,1	111,2	111,2	110,7
C90-C91-C100	111,1	111,2	111,2	110,7
C11-C10-C13	108,7	108,6	108,6	108,8
C90-C91-C81	108,8	108,7	108,7	108,8
C12-C10-C13	108,7	108,8	108,8	108,8
C100-C91-C81	108,7	108,8	108,8	108,8
C9-C8-C14	112,8	112,7	112,7	111,6
C89-C78-C92	112,8	112,7	112,7	111,6
C9-C8-C15	112,6	112,6	112,6	115
C89-C78-C60	112,6	112,6	112,6	115

C14-C8-C15	108	108,1	108,1	108,4
C60-C78-C92	108,1	108,1	108,1	108,4
C1-C2-N7	118,4	118,4	118,4	118,2
C76-C74-N70	118,4	118,4	118,4	118,2
C3-C2-N7	119,7	119,7	119,7	119,2
C59-C74-N70	119,7	119,7	119,7	119,2
C1-C18-C19	111	110,9	110,9	112,5
C76-C80-C73	111	110,9	110,9	112,5
C1-C18-C20	112,7	112,6	112,6	110,1
C76-C72-C96	112,7	112,6	112,6	110,1
C6-C1-C2	117,7	117,8	117,8	117,2
C97-C76-C74	117,7	117,8	117,8	117,2
C2-C1-C18	123,6	123,6	123,6	123,6
C74-C76-C80	123,6	123,6	123,6	123,6
C19-C18-C20	110,6	110,6	110,6	110,3
C96-C80-C73	110,6	110,6	110,6	110,3
C4-C3-C16	118,5	118,5	118,5	119,1
C57-C59-C72	118,5	118,5	118,5	119,1
C2-C3-C16	123,8	123,6	123,6	123,5
C74-C59-C72	123,8	123,6	123,6	123,5
C17-C16-C21	110,5	110,5	110,5	110
C71-C72-C87	110,5	110,5	110,5	110
C3-C16-C21	112,7	112,7	112,7	110,4
C59-C72-C71	112,8	112,7	112,7	110,4
C3-C16-C17	111	110,9	110,9	112,5
C59C72-C87	110,9	110,9	110,9	112,5
C1-C2-C3	121,9	121,8	121,8	122,7
C76-74-C59	121,9	121,8	121,8	122,7
C2-C3-C4	117,5	117,7	117,7	117,2
C74-C59-C57	117,5	117,7	117,7	117,2
C3-C4-C5	121,5	121,4	121,4	121,6
C57-C59-C55	121,5	121,5	121,5	121,6
C4-C5-C6	119,8	119,8	119,8	119,5
C57-C55-C97	119,8	119,8	119,8	119,5
C1-C6-C5	121,4	121,4	121,4	121,7
C76-C97-C55	121,4	121,4	121,4	121,7
C8-N7-C11	116	116	116	116,9
C78-N70-C90	116	116	116	116,9

Tabelle 21: Bindungslängen der S₁-Geometrie im Vakuum und THF des Cu(CAAC)₂-Komplexes.

	Bindungslängen [Å]		
	Vakuum	COSMO	PCM
Cu53-C90	1,9	1,9	1,91
C11-Cu53	1,9	1,9	1,9
N7-C11	1,33	1,34	1,34

N70-C90	1,34	1,33	1,33
N7-C8	1,5	1,5	1,5
N70-C78	1,5	1,5	1,5
C90-C91	1,52	1,52	1,52
C10-C11	1,52	1,52	1,52
C89-C91	1,55	1,55	1,55
C9-C10	1,55	1,55	1,55
C78-C89	1,54	1,54	1,54
C8-C9	1,54	1,54	1,54
C74-N70	1,44	1,44	1,44
C2-N7	1,44	1,44	1,44
C74-C76	1,42	1,42	1,42
C1-C2	1,42	1,42	1,42
C59-C74	1,42	1,42	1,42
C2-C3	1,42	1,42	1,42
C57-C59	1,4	1,4	1,4
C3-C4	1,4	1,4	1,4
C55-C57	1,39	1,39	1,39
C4-C5	1,39	1,39	1,39
C55-C97	1,39	1,39	1,39
C5-C6	1,39	1,39	1,39
C76-C97	1,4	1,4	1,4
C1-C6	1,4	1,4	1,4
C76-C80	1,52	1,52	1,52
C1-C18	1,52	1,52	1,52
C59-C72	1,52	1,52	1,52
C3-C16	1,52	1,52	1,52
C91-C100	1,53	1,53	1,53
C10-C12	1,53	1,53	1,53
C91-C81	1,54	1,54	1,54
C10-C13	1,54	1,54	1,54
C78-C92	1,52	1,52	1,52
C8-C14	1,52	1,52	1,52
C78-C60	1,53	1,53	1,53
C8-C15	1,53	1,53	1,53
C80-C73	1,53	1,53	1,53
C16-C21	1,53	1,53	1,53
C80-C96	1,53	1,53	1,53
C16-C17	1,53	1,53	1,53
C72-C71	1,53	1,53	1,53
C18-C19	1,53	1,53	1,53
C72-C87	1,53	1,53	1,53
C18-C20	1,53	1,53	1,53

Tabelle 22: Bindungswinkel der S₁-Geometrie im Vakuum und THF des Cu(CAAC)₂-Komplexes

	Bindungswinkel [°]		
	Vakuum	COSMO	PCM
C11-Cu53-C90	179,5	179,5	179,4
N7-C11-Cu53	118	118,1	118,9
N70-C90-Cu53	117,9	118,1	119,2
C10-C11-Cu53	132,3	131,3	131,3
C91-C90-Cu53	132,4	131	131
C2-N7-C8	126,2	126,2	126,4
C74-N70-C-78	126,2	126,2	125,9
C2-N7-C11	118,6	118,6	118,5
C74-N70-C90	118,6	118,6	118,9
N7-C11-C10	109,7	109,7	109,7
N70-C90-C91	109,7	109,7	109,8
N7-C8-C9	99,9	99,9	100
N70-C78-C89	99,9	99,9	100
C8-C9-C10	107,5	107,5	107,5
C78-C89-C91	107,5	107,5	107,4
C9-C10-C11	102,3	102,3	102,3
C90-C91-C89	102,3	102,3	102,4
N7-C8-C14	112,4	112,3	112,3
N70-C78-C92	112,4	112,2	112,4
N7-C8-C15	111,5	111,5	111,7
N70-C78-C60	111,5	111,5	111,6
C6-C1-C18	118,3	118,3	118,2
C97-C76-C80	118,3	118,3	118,3
C9-C10-C13	112,8	112,7	112,8
C89-C91-C81	112,7	112,7	112,8
C9-C10-C12	111	111	111
C89-C91-C100	111	111	111
C11-C10-C12	111,2	111,2	111,5
C90-C91-C100	111,3	111,2	111,3
C11-C10-C13	110,9	110,9	110,8
C90-C91-C81	111	110,9	110,7
C12-C10-C13	108,5	108,6	108,5
C100-C91-C81	108,5	108,6	108,6
C9-C8-C14	112,7	112,6	112,6
C89-C78-C92	112,7	112,6	112,6
C9-C8-C15	111,9	112	111,9
C89-C78-C60	111,9	112	112
C14-C8-C15	108,3	108,4	108,2
C60-C78-C92	108,3	108,4	108,3
C1-C2-N7	118,3	118,5	118,6
C76-C74-N70	118,5	118,5	118,5
C3-C2-N7	120,5	120,5	120,4
C59-C74-N70	120,5	120,5	120,4

C1-C18-C19	111,2	111,2	111,5
C76-C80-C73	111,2	111,2	111,3
C1-C18-C20	112,3	112,2	112,1
C76-C72-C96	112,3	112,2	112,2
C6-C1-C2	118,1	118,1	118,1
C97-C76-C74	118,2	118,1	118,1
C2-C1-C18	123,6	123,5	123,6
C74-C76-C80	123,6	123,5	123,6
C19-C18-C20	110,1	110	110
C96-C80-C73	110,1	110	110,1
C4-C3-C16	118,1	118,2	118,1
C57-C59-C72	118,2	118,2	118,2
C2-C3-C16	123,9	123,8	123,8
C74-C59-C72	123,8	123,8	123,8
C17-C16-C21	109,8	109,8	109,7
C71-C72-C87	109,8	109,8	109,9
C3-C16-C21	112	111,9	111,8
C59-C72-C71	111,9	111,9	111,9
C3-C16-C17	111,6	111,6	111,9
C59C72-C87	111,6	111,6	111,7
C1-C2-C3	121	121	120,9
C76-74-C59	121	121	121
C2-C3-C4	118	118	118,1
C74-C59-C57	118	118	118
C3-C4-C5	121,6	121,5	121,5
C57-C59-C55	121,5	121,5	121,5
C4-C5-C6	119,8	119,8	119,8
C57-C55-C97	119,8	119,8	119,8
C1-C6-C5	121,4	121,4	121,4
C76-C97-C55	121,4	121,4	121,4
C8-N7-C11	115,2	115,1	115,1
C78-N70-C90	115,2	115,2	115,1

Tabelle 23: Bindungslängen der T₁-Geometrie im Vakuum und THF des Cu(CAAC)₂-Komplexes

	Bindungslängen [Å]		
	Vakuum	COSMO	PCM
Cu53-C90	1,89	1,88	1,87
C11-Cu53	1,91	1,92	1,93
N7-C11	1,33	1,32	1,32
N70-C90	1,34	1,34	1,35
N7-C8	1,51	1,51	1,51
N70-C78	1,5	1,5	1,5
C90-C91	1,52	1,52	1,52
C10-C11	1,52	1,52	1,52
C89-C91	1,55	1,55	1,55

C9-C10	1,55	1,55	1,55
C78-C89	1,54	1,54	1,54
C8-C9	1,54	1,54	1,54
C74-N70	1,44	1,43	1,43
C2-N7	1,44	1,44	1,44
C74-C76	1,42	1,42	1,42
C1-C2	1,42	1,42	1,42
C59-C74	1,42	1,42	1,42
C2-C3	1,42	1,42	1,42
C57-C59	1,4	1,4	1,4
C3-C4	1,4	1,4	1,4
C55-C57	1,39	1,39	1,39
C4-C5	1,39	1,39	1,39
C55-C97	1,39	1,39	1,39
C5-C6	1,39	1,39	1,39
C76-C97	1,4	1,4	1,4
C1-C6	1,4	1,4	1,4
C76-C80	1,52	1,52	1,52
C1-C18	1,52	1,52	1,52
C59-C72	1,52	1,52	1,52
C3-C16	1,52	1,52	1,52
C91-C100	1,53	1,53	1,53
C10-C12	1,53	1,53	1,53
C91-C81	1,54	1,54	1,54
C10-C13	1,54	1,54	1,54
C78-C92	1,52	1,52	1,52
C8-C14	1,52	1,52	1,52
C78-C60	1,53	1,53	1,53
C8-C15	1,53	1,53	1,53
C80-C73	1,53	1,53	1,53
C16-C21	1,53	1,53	1,53
C80-C96	1,53	1,53	1,53
C16-C17	1,53	1,53	1,53
C72-C71	1,53	1,53	1,53
C18-C19	1,53	1,53	1,53
C72-C87	1,53	1,53	1,53
C18-C20	1,53	1,53	1,53

Tabelle 24: Bindungswinkel der T₁-Geometrie im Vakuum und THF des Cu(CAAC)₂-Komplexes

	Bindungswinkel [°]		
	Vakuum	COSMO	PCM
C11-Cu53-C90	179,2	179	179,2
N7-C11-Cu53	120	120,2	120
N70-C90-Cu53	119,4	119,3	119,4

C10-C11-Cu53	130,1	129,9	130,1
C91-C90-Cu53	130,5	130,4	130,5
C2-N7-C8	125,5	125,1	125,5
C74-N70-C-78	126,7	127,1	126,7
C2-N7-C11	119,4	119,7	119,4
C74-N70-C90	118,5	118,3	118,5
N7-C11-C10	109,9	109,9	109,9
N70-C90-C91	110,1	110,2	110,1
N7-C8-C9	100	100	100
N70-C78-C89	100	100	100
C8-C9-C10	107,3	107,3	107,3
C78-C89-C91	107,7	107,7	107,7
C9-C10-C11	102,4	102,7	102,4
C90-C91-C89	101,8	101,5	101,8
N7-C8-C14	112,3	112,3	112,3
N70-C78-C92	112,3	112,2	112,3
N7-C8-C15	111,3	111,1	111,3
N70-C78-C60	111,7	111,9	111,7
C6-C1-C18	118,3	118,4	118,3
C97-C76-C80	118,3	118,3	118,3
C9-C10-C13	112,9	112,9	112,9
C89-C91-C81	112,7	112,7	112,7
C9-C10-C12	111,2	111,2	111,2
C89-C91-C100	110,9	110,8	110,9
C11-C10-C12	111	110,9	111
C90-C91-C100	111,6	111,8	111,6
C11-C10-C13	110,5	110,3	110,5
C90-C91-C81	111,2	111,4	111,2
C12-C10-C13	108,7	108,8	108,7
C100-C91-C81	108,5	108,5	108,5
C9-C8-C14	112,8	112,7	112,8
C89-C78-C92	112,6	112,5	112,6
C9-C8-C15	112	112,2	112
C89-C78-C60	111,9	111,9	111,9
C14-C8-C15	108,3	108,4	108,3
C60-C78-C92	108,2	108,3	108,2
C1-C2-N7	118,3	118,3	118,3
C76-C74-N70	118,6	118,7	118,6
C3-C2-N7	120,3	120,3	120,3
C59-C74-N70	120,4	120,4	120,4
C1-C18-C19	111,3	111,2	111,3
C76-C80-C73	111,4	111,5	111,4
C1-C18-C20	112,3	112,3	112,3
C76-C72-C96	112,2	112,1	112,2
C6-C1-C2	118	118	118
C97-C76-C74	118,1	118,2	118,1

C2-C1-C18	123,7	123,6	123,7
C74-C76-C80	123,5	123,4	123,5
C19-C18-C20	110,2	110,2	110,2
C96-C80-C73	110,1	110,1	110,1
C4-C3-C16	118,2	118,2	118,2
C57-C59-C72	118,2	118,2	118,2
C2-C3-C16	124	124	124
C74-C59-C72	123,7	123,6	123,7
C17-C16-C21	109,9	109,9	109,9
C71-C72-C87	109,9	109,9	109,9
C3-C16-C21	112	112	112
C59-C72-C71	111,8	111,9	111,8
C3-C16-C17	111,6	111,6	111,6
C59C72-C87	111,8	111,7	111,8
C1-C2-C3	121,3	121,4	121,3
C76-74-C59	121	120,9	121
C2-C3-C4	117,9	117,8	117,9
C74-C59-C57	118,1	118,2	118,1
C3-C4-C5	121,6	121,5	121,6
C57-C59-C55	121,5	121,5	121,5
C4-C5-C6	119,8	119,8	119,8
C57-C55-C97	119,8	119,8	119,8
C1-C6-C5	121,4	121,4	121,4
C76-C97-C55	121,4	121,4	121,4
C8-N7-C11	115,1	115,2	115,1
C78-N70-C90	114,8	114,6	114,8

Tabelle 25: Singulettanregungen der S₀-Geometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes im Vakuum.

Zustand	Oszillatorstärke f(L)	Dipolmoment [D]	Energie [cm⁻¹]	Wellenlänge [nm]
S0		9,49		
S1	0,0173	3,77	25451	393
S2	0,001	1,49	29163	343
S3	0,127	2,49	30256	331
S4	0,003	3,58	34511	290
S5	0,003	3,50	34674	288
S6	0,001	8,36	38719	258
S7	0,003	5,67	39446	254
S8	0,044	10,44	39993	250
S9	0,014	10,05	42834	234
S10	0,014	15,08	43138	232
S11	0,001	9,86	43406	230
S12	0,007	9,55	43793	228
S13	0,008	2,03	44120	227
S14	0,006	3,58	44387	225
S15	0,013	9,20	44827	223
S16	0,00280	11,20	45639	219
S17	0,00079	11,33	45994	217
S18	0,04396	8,93	46638	214
S19	0,01726	8,99	47203	212
S20	0,08085	9,05	47338	211
S21	0,00281	8,99	48612	206
S22	0,01411	6,89	49707	201
S23	0,00333	7,09	50124	200
S24	0,00057	8,68	50143	199
S25	0,01889	8,19	50280	199
S26	0,04548	5,97	51442	194
S27	0,00106	9,11	51766	193
S28	0,00750	9,56	51840	193
S29	0,01122	7,23	52038	192

Tabelle 26: Singulettanregungen der S₀-Geometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes in THF mit COSMO.

Zustand	Oszillatorstärke f(L)	Dipolmoment [D]	Energie [cm ⁻¹]	Wellenlänge [nm]
S0		4,77		
S1	0,024	6,84	29382	340
S2	0,000	5,16	33753	296
S3	0,122	6,19	35223	284
S4	0,004	6,97	38394	260
S5	0,004	6,46	38501	260
S6	0,004	11,56	39155	255
S7	0,007	10,00	42053	238
S8	0,004	17,62	42927	233
S9	0,105	10,43	44295	226
S10	0,009	16,37	44787	223
S11	0,035	12,68	47349	211
S12	0,015	11,90	48116	208
S13	0,034	11,91	48153	208
S14	0,016	11,09	48659	206
S15	0,058	11,18	48773	205
S16	0,001	10,30	49445	202
S17	0,014	10,12	49737	201
S18	0,005	8,72	50808	197
S19	0,002	11,77	52053	192
S20	0,013	5,84	52301	191
S21	0,002	9,75	52542	190
S22	0,001	11,52	52596	190
S23	0,001	11,62	52665	190
S24	0,026	4,66	52873	189
S25	0,036	6,38	53040	189
S26	0,012	7,82	53253	188
S27	0,002	10,55	53384	187
S28	0,333	10,65	53600	187
S29	0,026	10,38	53900	186

Tabelle 27: Singulettanregungen der S₁-Geometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes im Vakuum.

Zustand	Oszillatorstärke f(L)	Dipolmoment [D]	Energie [cm ⁻¹]	Wellenlänge [nm]
S0		3,70		
S1	0,008	4,00	20444	489
S2	0,001	2,23	24727	404
S3	0,099	2,63	26100	383
S4	0,003	3,74	29899	334
S5	0,016	3,58	30363	329
S6	0,000	3,78	35268	284
S7	0,021	8,87	36678	273
S8	0,010	8,34	37010	270
S9	0,010	14,11	38740	258
S10	0,002	2,50	39976	250
S11	0,000	1,43	40045	250
S12	0,001	6,50	40266	248
S13	0,009	6,00	40959	244
S14	0,005	8,79	41061	244
S15	0,015	6,40	41656	240
S16	0,001	10,23	43092	232
S17	0,004	9,98	43233	231
S18	0,044	8,78	44691	224
S19	0,014	8,28	45977	218
S20	0,008	8,23	46162	217
S21	0,029	8,82	46637	214
S22	0,003	9,97	46852	213
S23	0,049	7,62	47446	211
S24	0,002	8,00	48088	208
S25	0,004	4,52	48360	207
S26	0,004	1,27	48838	205
S27	0,016	10,08	48994	204
S28	0,079	7,46	49153	203
S29	0,121	6,42	49275	203

Tabelle 28: Singulettanregungen der S₁-Geometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes in THF mit COSMO.

Zustand	Oszillatorstärke f(L)	Dipolmoment [D]	Energie [cm ⁻¹]	Wellenlänge [nm]
S0				
S1	0,009	7,48	22353	447
S2	0,001	5,84	28695	348
S3	0,076	6,47	29809	335
S4	0,023	7,03	31890	314
S5	0,007	6,92	32253	310
S6	0,001	11,22	36312	275
S7	0,045	11,38	37315	268
S8	0,002	9,11	38325	261
S9	0,020	13,23	39132	256
S10	0,001	10,57	41321	242
S11	0,056	9,95	42378	236
S12	0,006	10,44	43741	229
S13	0,002	10,60	44514	225
S14	0,001	10,61	45568	219
S15	0,011	10,51	45915	218
S16	0,005	10,24	46351	216
S17	0,001	10,40	47085	212
S18	0,021	5,49	47361	211
S19	0,010	8,89	47451	211
S20	0,002	1,43	47635	210
S21	0,053	8,67	47694	210
S22	0,022	10,33	48230	207
S23	0,006	12,44	48323	207
S24	0,272	12,36	49208	203
S25	0,046	10,63	49477	202
S26	0,054	10,44	49766	201
S27	0,008	8,39	49936	200
S28	0,086	11,90	50447	198
S29	0,005	13,14	50669	197

Tabelle 29: Singulettanregungen der S₁-Geometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes in THF mit cLR.

Zustand	Oszillatorstärke f(L)	Dipolmoment [D]	Energie [cm ⁻¹]	Wellenlänge [nm]
S0		4,17	4,12	
S1	0,010	5,52	21586	463
S2	0,007	3,75	27026	370
S3	0,095	4,61	27696	361
S4	0,004	5,13	31095	322
S5	0,009	5,01	31589	317
S6	0,000	9,54	36825	272
S7	0,001	7,35	37192	269
S8	0,022	8,53	37962	263
S9	0,031	10,38	38537	259
S10	0,004	11,16	40354	248
S11	0,040	9,37	42032	238
S12	0,003	1,79	43340	231
S13	0,005	9,69	43626	229
S14	0,001	9,81	43828	228
S15	0,001	2,19	44428	225
S16	0,010	9,64	45546	220
S17	0,009	10,02	45799	218
S18	0,046	10,72	47114	212
S19	0,006	10,04	47129	212
S20	0,025	9,20	47555	210
S21	0,010	10,69	47640	210
S22	0,003	10,71	48238	207
S23	0,020	9,21	48472	206
S24	0,162	10,75	48788	205
S25	0,006	6,35	49146	203
S26	0,189	10,09	49808	201
S27	0,034	10,73	50124	200
S28	0,067	9,15	50704	197
S29	0,051	7,91	50925	196

Tabelle 30: Singulettanregungen der T₁-Geometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes im Vakuum.

Zustand	Oszillatorstärke f(L)	Dipolmoment [D]	Energie [cm⁻¹]	Wellenlänge [nm]
S0				
S1	0,014	4,30	17705	565
S2	0,051	4,04	22897	437
S3	0,008	2,26	23950	418
S4	0,014	3,86	26756	374
S5	0,003	4,51	29186	343
S6	0,006	9,15	33867	295
S7	0,023	2,50	36683	273
S8	0,017	7,89	37072	270
S9	0,009	10,06	37432	267
S10	0,002	9,51	38668	259
S11	0,003	1,44	39078	256
S12	0,003	5,03	39392	254
S13	0,009	3,91	39698	252
S14	0,016	8,88	40152	249
S15	0,010	6,37	40415	247
S16	0,010	5,16	40873	245
S17	0,008	6,69	41777	239
S18	0,022	10,23	43019	232
S19	0,002	8,64	43694	229
S20	0,012	6,41	43930	228
S21	0,027	5,47	44177	226
S22	0,008	5,47	44275	226
S23	0,005	8,39	45007	222
S24	0,013	11,33	45410	220
S25	0,003	11,96	45781	218
S26	0,133	4,32	46244	216
S27	0,007	7,18	47469	211
S28	0,003	4,39	48089	208
S29	0,004	4,92	48203	207

Tabelle 31: Singulettanregungen der T₁-Geometrie des CuCl(CAAC)-Komplexes in THF mit cLR.

Zustand	Oszillat orstärke f(L)	Dipolmo ment [Debye]	Energie [cm ⁻¹]	Energie [nm]
S0				
S1	0,011	7,17	19974	501
S2	0,060	6,99	24965	401
S3	0,003	5,83	26921	371
S4	0,009	6,98	27867	359
S5	0,003	7,08	30739	325
S6	0,002	11,81	34252	292
S7	0,011	14,22	37263	268
S8	0,004	15,27	38108	262
S9	0,008	9,75	39310	254
S10	0,007	12,10	39748	252
S11	0,027	11,96	40150	249
S12	0,005	12,04	41855	239
S13	0,003	9,33	42111	237
S14	0,011	9,66	42370	236
S15	0,008	9,42	42984	233
S16	0,036	0,89	44135	227
S17	0,021	8,09	44581	224
S18	0,002	5,83	45233	221
S19	0,007	4,91	45390	220
S20	0,001	10,12	46044	217
S21	0,068	9,53	46469	215
S22	0,010	7,79	46837	214
S23	0,150	10,59	47301	211
S24	0,066	9,54	48260	207
S25	0,009	10,78	48747	205
S26	0,036	10,98	48816	205
S27	0,003	7,60	50242	199
S28	0,009	8,07	50342	199
S29	0,009	9,58	50463	198

Tabelle 32: Anregungsenergien, Oszillatorstärken, Dipolmomente und Übergänge des CuCl(CAAC)-Komplexes der DFT/MRCI-Rechnung ausgehen von der S₀-Geometrie im Vakuum.

Zustand	Oszillatorstärke f(L)	Dipolmoment [D]	Energie [cm ⁻¹]	Wellenlänge [nm]	Übergang	Koeffizient ²	Koeffizient
S0		9,49					
S1	0,017	3,77	25451	392,9	HOMO-2 → LUMO HOMO-1 → LUMO HOMO-5 → LUMO	0,672496 0,141072 0,046480	0,8200588 0,3755955 -0,2155912
S2	0,001	1,49	29163	342,9	HOMO-1 → LUMO HOMO-9 → LUMO HOMO-2 → LUMO	0,468731 0,274573 0,104886	0,6846396 0,5239974 -0,3238604
S3	0,127	2,49	30256	330,5	HOMO → LUMO HOMO-8 → LUMO HOMO-10 → LUMO	0,575635 0,207116 0,027027	0,7587060 -0,4550998 0,1643995
S4	0,003	3,58	34511	289,8	HOMO-7 → LUMO HOMO-4 → LUMO HOMO-7 → LUMO+2	0,810250 0,047277 0,030533	-0,9001390 -0,2174333 -0,1747374
S5	0,003	3,50	34674	288,4	HOMO-6 → LUMO HOMO-6 → LUMO+2	0,853977 0,031684	0,9241086 0,1780012
S6	0,001	8,36	38719	258,3	HOMO-3 → LUMO HOMO-4 → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-5 → LUMO	0,345503 0,167163 0,139315 0,102850 0,038287 0,036007	-0,5877951 0,4088559 -0,3732495 -0,3207019 -0,1956708 -0,1897561
S7	0,003	5,67	39446	253,5	HOMO-5 → LUMO HOMO-4 → LUMO HOMO-14 → LUMO HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO+2 HOMO-2 → LUMO+2	0,448873 0,092873 0,074366 0,066042 0,048663 0,030423	0,6699801 0,3047515 -0,2727021 -0,2569873 0,2205973 -0,1744217 0,1698665
S8	0,044	10,44	39993	250	HOMO-2 → LUMO+1; HOMO-1 → LUMO+1	0,646457; 0,175051	-0,8040256 - 0,4183912
S9	0,014	10,05	42834	233,5	HOMO-2 → LUMO+2	0,485539;	0,6968063

					HOMO-1 → LUMO+2	0,125074	0,3536578
S10	0,014	15,08	43138	231,8	HOMO-3 → LUMO	0,82826	0,9100877
S11	0,001	9,86	43406	230,4	HOMO → LUMO+1	0,701301	0,8374371 -
					HOMO-8 → LUMO+1	0,104982	0,3240092
S12	0,007	9,55	43793	228,3	HOMO-1 → LUMO+1	0,520222	-0,7212644
					HOMO-2 → LUMO+1	0,148508	0,3853668
					HOMO-9 → LUMO+1	0,103514	-0,3217362
S13	0,008	2,03	44120	226,7	HOMO → LUMO	0,428366	-0,6544965 -
					HOMO-8 → LUMO	0,260198	0,5100956
S14	0,006	3,58	44387	225,3	HOMO-9 → LUMO	0,361170	-0,6009746
					HOMO-1 → LUMO	0,214052	0,4626570 -
					HOMO-4 → LUMO	0,151887	0,3897265
					HOMO-5 → LUMO	0,063970	0,2529219
S15	0,013	9,20	44827	223,1	HOMO-4 → LUMO	0,387014	-0,6221046
					HOMO-9 → LUMO	0,148507	0,3853667
					HOMO-5 → LUMO	0,108966	0,3301000
					HOMO-2 → LUMO	0,065410	0,2557535
S16	0,003	11,20	45639	219,1	HOMO → LUMO+2	0,748217	0,8649953
					HOMO-8 → LUMO+2	0,076227	-0,2760916
S17	0,001	11,33	45994	217,4	HOMO-1 → LUMO+2	0,574190	0,7577535 -
					HOMO-2 → LUMO+2	0,157327	0,3966446
					HOMO-9 → LUMO+2	0,073027	0,2702359
S18	0,044	8,93	46638	214,4	HOMO-1 → LUMO+4	0,217180	-0,4660263
					HOMO-2 → LUMO+4	0,185706	-0,4309359
					HOMO-1 → LUMO+3	0,105492	0,3247955
S19	0,017	8,99	47203	211,9	HOMO → LUMO+4	0,196580	0,4433729 -
					HOMO → LUMO+3	0,175776	0,4192564
					HOMO → LUMO+8	0,121098	0,3479917
S20	0,081	9,05	47338	211,2	HOMO-2 → LUMO+4	0,249298	0,4992975 -
					HOMO-1 → LUMO+8	0,081632	0,2857130
					HOMO-1 → LUMO+3	0,071047	0,2665463
					HOMO-2 → LUMO+3	0,056487	-0,2376704
S21	0,003	8,99	48612	205,7	HOMO-3 → LUMO+2	0,481783	0,6941058
					HOMO-4 → LUMO+1	0,375050	0,6124130

S22	0,014	6,89	49707	201,2	HOMO-2 → LUMO+3 HOMO -2→ LUMO+8 HOMO-7 → LUMO+1	0,148371 0,094664 0,079576	0,3851894 -0,3076756 -0,2820923
S23	0,003	7,09	50124	199,5	HOMO → LUMO+3 HOMO → LUMO+10 HOMO → LUMO+8 HOMO-6 → LUMO+1 HOMO-7 → LUMO+1	0,210574 0,104976 0,064327 0,061900 0,058681	0,4588835 0,3240001 -0,2536281 -0,2487979 0,2422417
S24	0,001	8,68	50143	199,4	HOMO-6 → LUMO+1 HOMO-6 → LUMO+4	0,648431 0,077629	0,8052523 - 0,2786199
S25	0,019	8,19	50280	198,9	HOMO-7 → LUMO+1	0,527715	-0,7264399
S26	0,045	5,97	51442	194,4	HOMO-2 → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO+4 HOMO-1 → LUMO+10	0,204154 0,151770 0,060334	0,4518338 0,3895761 0,2456289
S27	0,001	9,11	51766	193,2	HOMO-6 → LUMO+8 HOMO-6 → LUMO+3 HOMO-6 → LUMO+4 HOMO-2 → LUMO+11	0,143974 0,135686 0,130818 0,051401	-0,3794392 0,3683559 -0,3616871 -0,2267180
S28	0,008	9,56	51840	192,9	HOMO-7 → LUMO+8 HOMO-7 → LUMO +3 HOMO-7 → LUMO+4	0,17857 0,167739 0,166847	0,4225790 -0,4095591 0,4084686
S29	0,011	7,23	52038	192,2	HOMO-2 → LUMO+11 HOMO-2 → LUMO+5 HOMO-6 → LUMO+8 HOMO-6 → LUMO+3	0,143120 0,139652 0,066903 0,059005	-0,3783115 -0,3737000 0,2586556 - 0,2429101

Tabelle 33: Anregungsenergien, Oszillatorstärken, Dipolmomente und Übergänge des CuCl(CAAC)-Komplexes der DFT/MRCI-Rechnung ausgehen von der S₀-Geometrie in THF mit COSMO.

Zustand	Oszillatorstärke f(L)	Dipolmoment [D]	Energie [cm ⁻¹]	Wellenlänge [nm]	Übergang	Koeffizient ²	Koeffizient
S0		4,77					
S1	0,024	6,84	29382	340	HOMO → LUMO HOMO-7 → LUMO	0,787278 0,057915	0,8872867 0,2406560
S2	0,000	5,16	33753	296	HOMO-6 → LUMO HOMO-9 → LUMO HOMO-4 → LUMO	0,449786 0,278004 0,130445	0,6706606 -0,5272605 0,3611724
S3	0,122	6,19	35223	284	HOMO-2 → LUMO HOMO-10 → LUMO HOMO-8 → LUMO	0,566844 0,138267 0,104438	- 0,7528906 -0,3718426 0,3231683
S4	0,004	6,97	38394	260	HOMO-7 → LUMO HOMO-4 → LUMO	0,740282 0,057957	0,8603962 0,2407430
S5	0,004	6,46	38501	260	HOMO-6 → LUMO	0,85789	-0,9262236
S6	0,004	11,56	39155	255	HOMO-4 → LUMO+1 HOMO-7 → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-7 → LUMO	0,430005 0,164806 0,127078 0,071472	0,6557474 -0,4059632 0,3564794 -0,2673424
S7	0,007	10,00	42053	238	HOMO-5 → LUMO HOMO-16 → LUMO HOMO-4 → LUMO	0,500741 0,101670 0,091491	- 0,7076305 0,3188572 -0,3024742
S8	0,004	17,62	42927	233	HOMO-1 → LUMO	0,858405	0,9265015
S9	0,105	10,43	44295	226	HOMO → LUMO+1	0,767506	-0,8760743
S10	0,009	16,37	44787	223	HOMO-4 → LUMO HOMO-5 → LUMO HOMO-3 → LUMO HOMO → LUMO	0,446123 0,147633 0,105192 0,074710	0,6679244 -0,3842305 -0,3243336 -0,2733311
S11	0,035	12,68	47349	211	HOMO → LUMO+2 HOMO-4 → LUMO+2	0,679929 0,087863	- 0,8245781 -0,2964173
S12	0,015	11,90	48116	208	HOMO-3 → LUMO+3	0,151844	0,3896715

						HOMO → LUMO+3 HOMO-4 → LUMO+3 HOMO-9 → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO+6 HOMO-3 → LUMO+1	0,142329 0,128254 0,103558 0,066891 0,057238	0,3772650 0,3581262 -0,3218045 -0,2586330 0,2392451
S13	0,034	11,91	48153	208		HOMO-1 → LUMO+2 HOMO → LUMO+4 HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO+1 HOMO → LUMO+3	0,258608 0,159184 0,127237 0,111384 0,093004	- 0,5085348 0,3989784 0,3567032 -0,3337426 -0,3049658
S14	0,016	11,09	48659	206		HOMO-2 → LUMO+3 HOMO-2 → LUMO+1 HOMO-2 → LUMO+6 HOMO-10 → LUMO+3	0,264429 0,168441 0,081291 0,063307	- 0,5142264 -0,4104151 0,2851166 -0,2516093
S15	0,058	11,18	48773	205		HOMO → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+2 HOMO → LUMO+4 HOMO-4 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO+3 HOMO-2 → LUMO+3	0,110406 0,106769 0,094929 0,078392 0,075805 0,071257 0,068413	- 0,3322735 -0,3267554 0,3081053 0,2799859 0,2753278 0,2669399 -0,2615589
S16	0,001	10,30	49445	202		HOMO-2 → LUMO+1 HOMO-2 → LUMO+6 HOMO-2 → LUMO+4 HOMO-8 → LUMO+1	0,391551 0,105342 0,069216 0,061837	- 0,6257407 -0,3245638 0,2630893 0,2486702
S17	0,014	10,12	49737	201		HOMO-4 → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO+4 HOMO-3 → LUMO+1 HOMO → LUMO+4 HOMO-9 → LUMO+1	0,162451 0,140661 0,089746 0,087927 0,078676 0,060445	0,4030526 0,3750479 -0,2995756 0,2965252 0,2804916 -0,2458564

						HOMO-3 → LUMO+6 HOMO → LUMO+6	0,054587 0,051615	0,2336387 -0,2271901
S18	0,005	8,72	50808	197		HOMO-3 → LUMO+1 HOMO → LUMO+ HOMO → LUMO+4 HOMO-2 → LUMO+1 HOMO → LUMO+4 HOMO-8 → LUMO+1 HOMO-9 → LUMO+6 HOMO-4 → LUMO+6	0,182336 0,131931 0,103406 0,082970 0,078627 0,063907 0,056862 0,053102	0,4270077 0,3632233 -0,3215679 -0,2880443 -0,2804052 -0,2527974 -0,2384569 0,2304398
S19	0,002	11,77	52053	192		HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-7 → LUMO+2 HOMO-10 → LUMO+2	0,658026 0,067169 0,056545	0,8111879 -0,2591704 0,2377928
S20	0,013	5,84	52301	191		HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-9 → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-9 → LUMO	0,441155 0,149239 0,094050 0,062456	0,6641952 -0,3863149 0,3066753 -0,2499110
S21	0,002	9,75	52542	190		HOMO-6 → LUMO+3 HOMO-6 → LUMO+1 HOMO-2 → LUMO+4	0,345691 0,095013 0,065890	0,5879551 0,3082423 -0,2566907
S22	0,001	11,52	52596	190		HOMO-2 → LUMO+4 HOMO-2 → LUMO+1 HOMO-6 → LUMO+3	0,234618 0,103096 0,078106	0,4843736 0,3210850 -0,2794740
S23	0,001	11,62	52665	190		HOMO-7 → LUMO+3 HOMO-6 → LUMO+3 HOMO-7 → LUMO+6 HOMO-8 → LUMO	0,282469 0,132811 0,118771 0,061890 0,2487777	0,5314786 0,3644319 -0,3446320
S24	0,026	4,66	52873	189		HOMO-6 → LUMO+3 HOMO-7 → LUMO+3 HOMO-6 → LUMO+6 HOMO-2 → LUMO+4	0,242971 0,104631 0,088710 0,078893	- 0,4929211 0,3234668 0,2978430 -0,2808793
S25	0,036	6,38	53040	189		HOMO-9 → LUMO	0,308443	-

						HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO	0,276657 0,071228	0,5553765 -0,5259822 -0,2668860
S26	0,012	7,82	53253	188		HOMO-3 → LUMO+4 HOMO-8 → LUMO HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-9 → LUMO+4	0,143925 0,097057 0,079826 0,073622	0,3793739 0,3115397 0,2825344 -0,2713333
S27	0,002	10,55	53384	187		HOMO-6 → LUMO+1 HOMO → LUMO+5 HOMO-6 → LUMO+4	0,144528 0,143439 0,117596	- 0,3801690 0,3787329 0,3429230
S28	0,333	10,65	53600	187		HOMO-7 → LUMO+1 HOMO-7 → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-4 → LUMO+1	0,316549 0,173850 0,107072 0,101225	- 0,5626267 0,4169527 0,3272183 -0,3181592
S29	0,026	10,38	53900	186		HOMO-6 → LUMO+1; HOMO → LUMO+5; HOMO-4 → LUMO+2; HOMO- 6 → LUMO+4	0,239889 0,150450 0,132981 0,100734	0,4897850 0,3878782 -0,3646660 -0,3173858

Tabelle 34: Anregungsenergien, Oszillatorstärken, Dipolmomente und Übergänge des CuCl(CAAC)-Komplexes der DFT/MRCI-Rechnung ausgehen von der S₁-Geometrie im Vakuum.

Zustand	Oszillatorstärke f(L)	Dipolmoment [D]	Energie [cm ⁻¹]	Wellenlänge [nm]	Übergang	Koeffizient ²	Koeffizient
S0		3,70					
S1	0,008	4,00	20444	489	HOMO → LUMO	0,574330	0,7578453
					HOMO-2 → LUMO	0,223838	-0,4731148
S2	0,001	2,23	24727	404	HOMO-2 → LUMO	0,471157	0,6864086
					HOMO-9 → LUMO	0,226161	0,4755644
					HOMO → LUMO	0,117213	0,3423632
S3	0,099	2,63	26100	383	HOMO-1 → LUMO	0,576425	-0,7592263
					HOMO-8 → LUMO	0,225586	-0,4749587
S4	0,003	3,74	29899	334	HOMO → LUMO	0,751071	0,8666437
S5	0,016	3,58	30363	329	HOMO-6 → LUMO	0,751753	0,867037
S6	0,000	3,78	35268	284	HOMO-4 → LUMO	0,382966	0,6188427
					HOMO-5 → LUMO	0,271436	0,5209954
S7	0,021	8,87	36678	273	HOMO → LUMO+1	0,478054	0,6914142
					HOMO-2 → LUMO+1	0,147297	-0,3837925
S8	0,010	8,34	37010	270	HOMO-2 → LUMO+2	0,320547	-0,5661683 -
					HOMO-9 → LUMO+1	0,157570	0,3969515 -
					HOMO → LUMO+1	0,125641	0,3544588
S9	0,010	14,11	38740	258	HOMO-3 → LUMO	0,796869	0,8926753
S10	0,002	2,50	39976	250	HOMO-8 → LUMO	0,399789	-0,6322886
					HOMO-1 → LUMO	0,247318	0,4973111
S11	0,000	1,43	40045	250	HOMO-9 → LUMO	0,480245	-0,6929973
					HOMO-2 → LUMO	0,130327	0,3610077
					HOMO → LUMO	0,108224	0,3289734
S12	0,001	6,50	40266	248	HOMO-5 → LUMO	0,252104	0,5020992
					HOMO-4 → LUMO	0,134666	-0,3669683
					HOMO → LUMO+2	0,130480	0,3612206
					HOMO-7 → LUMO	0,064817	0,2545913
S13	0,009	6,00	40959	244	HOMO-1 → LUMO+1	0,369553	0,6079086
					HOMO-2 → LUMO+1	0,100555	-0,3171034
					HOMO-8 → LUMO+1	0,064949	0,2548519
					HOMO-4 → LUMO	0,057715	-0,2402401

						HOMO-5 → LUMO	0,057070	0,2388942
S14	0,005	8,79	41061	244	HOMO-2 → LUMO+1	0,427862	-0,6541120	
					HOMO → LUMO+1	0,116948	-0,3419761	
					HOMO-9 → LUMO+1	0,103491	-0,3217004	
					HOMO-1 → LUMO+1	0,085587	-0,2925529	
S15	0,015	6,40	41656	240	HOMO-3 → LUMO+1	0,224831	0,4741637	
					HOMO-1 → LUMO+1	0,213684	-0,4622596	
					HOMO-4 → LUMO+2	0,109804	-0,3313665	
S16	0,001	10,23	43092	232	HOMO-3 → LUMO+1	0,430400	0,6560487	
					HOMO-1 → LUMO+1	0,146062	-0,3821804	
					HOMO-4 → LUMO+2	0,113680	0,3371642	
					HOMO-5 → LUMO+2	0,101368	0,3183836	
S17	0,004	9,98	43233	231	HOMO-1 → LUMO+2	0,569373	0,7545678	
					HOMO-2 → LUMO+2	0,104719	0,3236036	
					HOMO-8 → LUMO+2	0,096078	0,3099640	
S18	0,044	8,78	44691	224	HOMO → LUMO+4	0,107130	0,3273074	
					HOMO → LUMO+8	0,091204	-0,3019993	
					HOMO → LUMO+3	0,087809	0,2963257	
					HOMO → LUMO+7	0,080244	0,2832732	
					HOMO → LUMO+9	0,079083	0,2812176	
					HOMO → LUMO+10	0,069798	0,2641931	
S19	0,014	8,28	45977	218	HOMO-2 → LUMO+4	0,129023	-0,3591971	
					HOMO → LUMO+4	0,080400	0,2835483	
					HOMO-2 → LUMO+10	0,060916	-0,2468107	
S20	0,008	8,23	46162	217	HOMO-1 → LUMO+8	0,114032	-0,3376856	
					HOMO-1 → LUMO+3	0,101033	0,3178570	
S21	0,029	8,82	46637	214	HOMO-7 → LUMO+1	0,454649	0,6742767	
					HOMO-5 → LUMO+1	0,113857	-0,3374268	
S22	0,003	9,97	46852	213	HOMO-6 → LUMO+1	0,643703	0,8023108	
					HOMO-8 → LUMO+1	0,068774	0,2622477	
S23	0,049	7,62	47446	211	HOMO → LUMO+4	0,178413	-0,4223892	
					HOMO → LUMO+3	0,133339	0,3651566	
S24	0,002	8,00	48088	208	HOMO-3 → LUMO+2	0,413933	-0,6433762	
					HOMO-4 → LUMO+1	0,160869	-0,4010846	

					HOMO-7 → LUMO+1	0,126122	0,3551370
					HOMO-6 → LUMO+2	0,066568	-0,2580072
S25	0,004	4,52	48360	207	stark durchmischt		
S26	0,004	1,27	48838	205	HOMO-11 → LUMO	0,158749	-0,3984334
S27	0,016	10,08	48994	204	HOMO-16 → LUMO	0,137867	0,3713046
					HOMO-7 → LUMO+2	0,588653	-0,7672375
S28	0,079	7,46	49153	203	HOMO-6 → LUMO+2	0,225192	-0,4745437
					HOMO-10 → LUMO	0,159882	0,3998521
S29	0,121	6,42	49275	203	HOMO-6 → LUMO+2	0,292092	-0,5404556

Tabelle 35: Anregungsenergien, Oszillatorstärken, Dipolmomente und Übergänge des CuCl(CAAC)-Komplexes der DFT/MRCI-Rechnung ausgehen von der S₁-Geometrie in THF mit cLR.

Zustand	Oszillatorstärke f(L)	Dipolmoment [D]	Energie [cm ⁻¹]	Wellenlänge [nm]	Übergang	Koeffizient ²	Koeffizient
S0		4,17					
S1	0,010	5,52	21586	463	HOMO → LUMO	0,771198	0,878179
S2	0,007	3,75	27026	370	HOMO-2 → LUMO HOMO-9 → LUMO	0,477216 0,266085	-0,6908084 0,5158344
S3	0,095	4,61	27696	361	HOMO-1 → LUMO HOMO-8 → LUMO	0,422131 0,178721	-0,6497158 - 0,4227545
S4	0,004	5,13	31095	322	HOMO-7 → LUMO HOMO-4 → LUMO	0,706528 0,157762	0,8405523 - 0,3971928
S5	0,009	5,01	31589	317	HOMO-6 → LUMO	0,755196	-0,8690203
S6	0,000	9,54	36825	272	HOMO → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO+1	0,340768 0,187382	-0,5837530 - 0,4328763
S7	0,001	7,35	37192	269	HOMO-5 → LUMO HOMO-4 → LUMO HOMO-16 → LUMO	0,412196 0,128815 0,121903	-0,6420251 0,3589087 0,3491464
S8	0,022	8,53	37962	263	HOMO → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO	0,561583 0,136593	0,7493882 0,3695852
S9	0,031	10,38	38537	259	HOMO-3 → LUMO	0,448979	-0,6700591

						HOMO → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO	0,192345 0,140715	0,4385720 -0,3751198
S10	0,004	11,16	40354	248		HOMO-4 → LUMO HOMO-5 → LUMO HOMO-7 → LUMO	0,363432 0,199562 0,122136	-0,6028532 -0,4467231 -0,3494794
S11	0,040	9,37	42032	238		HOMO → LUMO+2 HOMO-4 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+1 HOMO- 3 → LUMO+1	0,243254 0,211712 0,166815 0,111228	0,4932078 0,4601217 -0,4084296 -0,3335082
S12	0,003	1,79	43340	231		HOMO-8 → LUMO HOMO-1 → LUMO	0,388114 0,204333	0,6229883 - 0,4520320
S13	0,005	9,69	43626	229		HOMO-2 → LUMO+1 HOMO-10 → LUMO+1	0,584304 0,174953	0,7643981 - 0,4182739 - 0,1584731
S14	0,001	9,81	43828	228		HOMO-1 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO+1 HOMO- 8 → LUMO+1	0,376451 0,231160 0,158104	0,6135559 -0,4807908 0,3976228
S15	0,001	2,19	44428	225		HOMO-9 → LUMO HOMO-2 → LUMO	0,486332 0,301467	0,6973747 0,5490599
S16	0,010	9,64	45546	220		HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-8 → LUMO+2	0,573855 0,125896	-0,7575319 -0,3548176
S17	0,009	10,02	45799	218		HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-9 → LUMO+2	0,551818 0,158417	-0,7428444 0,3980161
S18	0,046	10,72	47114	212		HOMO → LUMO+4	0,366835	-0,6056686
S19	0,006	10,04	47129	212		HOMO → LUMO+3 HOMO-10 → LUMO HOMO → LUMO+7 HOMO → LUMO+8	0,125535 0,084343 0,067766 0,060287	-0,3543097 -0,2904183 0,2603191 0,2455350
S20	0,025	9,20	47555	210		HOMO-4 → LUMO+1 HOMO-7 → LUMO+1 HOMO-	0,219828 0,188358 0,143791	-0,4688578 0,4340018 - 0,3791977

					3 → LUMO+2		
S21	0,010	10,69	47640	210	HOMO-1 → LUMO+3	0,139525	-0,3735298
S22	0,003	10,71	48238	207	HOMO-6 → LUMO+1	0,731166	-0,8550826
S23	0,020	9,21	48472	206	HOMO-7 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO+2	0,371015 0,323660	0,6091100 0,5689112
S24	0,162	10,75	48788	205	HOMO-10 → LUMO HOMO-2 → LUMO+3	0,234500 0,076839	-0,4842519 0,2771978
S25	0,006	6,35	49146	203	stark durchmischt		
S26	0,189	10,09	49808	201	HOMO-10 → LUMO HOMO-6 → LUMO+2	0,186845 0,168607	0,4322561 - 0,4106181
S27	0,034	10,73	50124	200	HOMO-7 → LUMO+2 HOMO-4 → LUMO+2	0,628789 0,076495	0,7929622 -0,2765781
S28	0,067	9,15	50704	197	HOMO-6 → LUMO+2	0,423484	-0,6507563
S29	0,051	7,91	50925	196	HOMO → LUMO+5 HOMO → LUMO+10 HOMO → LUMO+11 HOMO-5 → LUMO	0,198003 0,084452 0,082769 0,062778	0,4449756 -0,2906068 0,2876963 - 0,2505557

Tabelle 36: Anregungsenergien, Oszillatorstärken, Dipolmomente und Übergänge des CuCl(CAAC)-Komplexes der DFT/MRCI-Rechnung ausgehen von der T₁-Geometrie im Vakuum.

Zustand	Oszillatorstärke f(L)	Dipolmoment [D]	Energie [cm- 1]	Wellenlänge [nm]	Übergang	Koeffizient^ 2	Koeffizient
S0							
S1	0,014	4,30	17705	565	HOMO → LUMO HOMO-5 → LUMO HOMO-4 → LUMO HOMO-10 → LUMO	0,719876 0,076303 0,075010 0,026297	0,848455 0,2762294 0,2738790 -0,1621630
S2	0,051	4,04	22897	437	HOMO-2 → LUMO HOMO-5 → LUMO HOMO-4 → LUMO HOMO-9 → LUMO HOMO-10 → LUMO HOMO-1 → LUMO	0,560691 0,091335 0,075611 0,035790 0,034478 0,021163	-0,7487929 0,3022171 0,2749742 0,1891812 0,1856828 0,1454739
S3	0,008	2,26	23950	418	HOMO-1 → LUMO HOMO-8 → LUMO	0,7698118 0,5114988	0,592610 0,261631
S4	0,014	3,86	26756	374	HOMO-7 → LUMO HOMO-4 → LUMO HOMO-2 → LUMO HOMO-5 → LUMO HOMO-9 → LUMO HOMO-10 → LUMO	0,440449 0,156116 0,123133 0,068864 0,036797 0,022501	-0,6636630 -0,3951149 -0,3509025 -0,2624188 -0,1918249 -0,1500023
S5	0,003	4,51	29186	343	HOMO-6 → LUMO	0,9287098	0,862502
S6	0,006	9,15	33867	295	HOMO-1 → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO+5 HOMO-10 → LUMO HOMO → LUMO HOMO-10 → LUMO+7 HOMO-4 → LUMO+3	0,372032 0,123091 0,042176 0,035855 0,030746 0,028345	-0,6099444 0,3508436 0,2053673 -0,1893545 -0,1753446 -0,1683598
S7	0,023	2,50	36683	273	HOMO-4 → LUMO HOMO → LUMO+1 HOMO-7 → LUMO HOMO-3 → LUMO HOMO → LUMO	0,216615 0,161617 0,161304 0,076887 0,044568	-0,4654189 -0,4020167 0,4016270 -0,2772843 -0,2111121

						HOMO-2 → LUMO HOMO → LUMO+3	0,040687 0,024086	-0,2017103 0,1551982
S8	0,017	7,89	37072	270		HOMO → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO HOMO-7 → LUMO HOMO → LUMO+3 HOMO-4 → LUMO+1	0,547988 0,053226 0,052025 0,038637 0,021001	-0,7402623 0,2307080 -0,2280907 -0,1965617 0,1449177
S9	0,009	10,06	37432	267		HOMO-3 → LUMO HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO+2 HOMO-5 → LUMO HOMO-7 → LUMO HOMO-10 → LUMO+2 HOMO-10 → LUMO+1 HOMO-5 → LUMO+2	0,504838 0,103255 0,066334 0,050286 0,039622 0,023444 0,023150 0,020153	-0,7105195 -0,3213330 0,2575541 0,2242461 -0,1990539 -0,1531133 0,1521511 -0,1419596
S10	0,002	9,51	38668	259		HOMO-3 → LUMO HOMO-5 → LUMO HOMO → LUMO+2 HOMO-4 → LUMO HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO+2 HOMO-8 → LUMO	0,236838 0,185509 0,125049 0,091458 0,091209 0,061606 0,023906	0,4866601 0,4307080 -0,3536229 -0,3024200 -0,3020077 0,2482047 -0,1546168
S11	0,003	1,44	39078	256		HOMO-8 → LUMO HOMO-1 → LUMO HOMO → LUMO+2 HOMO-5 → LUMO HOMO-4 → LUMO+2	0,344059 0,205632 0,150246 0,033603 0,022147	0,5865655 -0,4534666 -0,3876163 -0,1833102 0,1488188
S12	0,003	5,03	39392	254		HOMO → LUMO+2 HOMO-5 → LUMO HOMO-8 → LUMO HOMO-1 → LUMO HOMO-4 → LUMO HOMO-5 → LUMO+2	0,397108 0,118935 0,078574 0,045979 0,043925 0,028481	-0,6301651 -0,3448701 -0,2803100 0,2144273 0,2095822 0,1687626
S13	0,009	3,91	39698	252		HOMO-3 → LUMO	0,255423	0,5053938
S14	0,016	8,88	40152	249		HOMO-3 → LUMO+1	0,172611	-0,4154649

						HOMO-5 → LUMO HOMO-4 → LUMO HOMO-5 → LUMO+2 HOMO-4 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+3 HOMO → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO HOMO-8 → LUMO+3 HOMO-10 → LUMO	0,114508 0,090101 0,069533 0,060067 0,057615 0,046240 0,035219 0,028368 0,020652	-0,3383905 0,3001686 -0,2636910 0,2450855 -0,2400313 0,2150341 0,1876683 -0,1684269 -0,1437085
						HOMO-1 → LUMO+3 HOMO-8 → LUMO+3 HOMO-8 → LUMO HOMO-1 → LUMO+3 HOMO-5 → LUMO HOMO-4 → LUMO HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-8 → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO+7 HOMO-1 → LUMO	0,241657 0,098088 0,097751 0,078434 0,049097 0,036375 0,031410 0,029573 0,023158 0,020845	-0,4915862 -0,3131898 0,3126511 0,2800603 -0,1907225 0,2215786 0,1772288 0,1719666 -0,1521764 -0,1443771
S15	0,010	6,37	40415	247				
S16	0,010	5,16	40873	245		stark durchmischt		
						HOMO-7 → LUMO+3 HOMO-4 → LUMO+3 HOMO-5 → LUMO+3 HOMO-10 → LUMO	0,099971 0,075876 0,073831 0,060024	-0,3161823 -0,2754553 -0,2717192 0,2449977
S17	0,008	6,69	41777	239				
						HOMO-2 → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO+1 HOMO-5 → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+1	0,641905 0,046726 0,024427 0,021964	0,8011896 -0,2161618 -0,1562904 0,1482024
S18	0,022	10,23	43019	232				
						HOMO-1 → LUMO+1 HOMO-8 → LUMO+1 HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-7 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+2	0,563222 0,082412 0,031708 0,029836 0,021039	-0,7504813 -0,2870752 -0,1780676 -0,1727323 -0,1450495
S19	0,002	8,64	43694	229				
S20	0,012	6,41	43930	228		HOMO → LUMO+5 HOMO → LUMO+7	0,242811 0,050203	0,4927588 -0,2240606

						HOMO-2 → LUMO+3	0,159624	0,3995293
						HOMO-7 → LUMO+3	0,109592	0,3310474
						HOMO-1 → LUMO+1	0,068966	-0,2626138
						HOMO-2 → LUMO+4	0,046799	-0,2163306
						HOMO-7 → LUMO+4	0,035216	-0,1876600
						HOMO → LUMO+5	0,025898	-0,1609274
S21	0,027	5,47	44177	226		HOMO-2 → LUMO+1	0,023739	0,1540759
S22	0,008	5,47	44275	226		HOMO → LUMO+5	0,15605	0,3950319
						HOMO-6 → LUMO+3	0,467491	0,6837333
						HOMO-6 → LUMO+5	0,161508	-0,4018812
						HOMO-6 → LUMO+7	0,048402	0,2200037
S23	0,005	8,39	45007	222		HOMO-10 → LUMO+5	0,021476	-0,1465460
						HOMO-2 → LUMO+2	0,646559	0,8040886
						HOMO-5 → LUMO+2	0,077239	-0,2779183
S24	0,013	11,33	45410	220		HOMO-3 → LUMO+1	0,022445	-0,1498165
						HOMO-1 → LUMO+2	0,706511	-0,8405423
S25	0,003	11,96	45781	218		HOMO-8 → LUMO+2	0,088003	-0,2966527
						HOMO-9 → LUMO	0,531979	-0,7293686
						HOMO-7 → LUMO	0,068470	0,2616677
						HOMO-2 → LUMO	0,029859	-0,1727976
						HOMO-10 → LUMO	0,029196	-0,1708672
S26	0,133	4,32	46244	216		HOMO-8 → LUMO	0,025658	0,1601821
						HOMO-4 → LUMO+1	0,428835	-0,6548548 -
						HOMO-3 → LUMO+2	0,185936	0,4312032
						HOMO-7 → LUMO+1	0,153096	-0,3912746
S27	0,007	7,18	47469	211		HOMO-2 → LUMO+1	0,037978	-0,1948805
S28	0,003	4,39	48089	208		stark durchmischt		
						HOMO-5 → LUMO+1	0,17254	-0,4153791
						HOMO-3 → LUMO+2	0,094043	0,3066650
						HOMO-7 → LUMO+1	0,087326	-0,2955100
S29	0,004	4,92	48203	207		HOMO → LUMO	0,064123	-0,2532251

Tabelle 37: Anregungsenergien, Oszillatorstärken, Dipolmomente und Übergänge des CuCl(CAAC)-Komplexes der DFT/MRCI-Rechnung ausgehen von der T₁-Geometrie in THF mit cLRC.

Zustand	Oszillatorstärke f(L)	Dipolmoment [Debye]	Energie [cm-1]	Energie [nm]	Übergang	Koeffizient^2	Koeffizient
S0							
S1	0,011	7,17	19974	501	HOMO → LUMO	0,81972	-0,9053842
S2	0,060	6,99	24965	401	HOMO-2 → LUMO	0,542613	-0,7366229
S3	0,003	5,83	26921	371	HOMO-3 → LUMO	0,527506	0,7262959 -
					HOMO-10 → LUMO	0,282630	0,5316293
S4	0,009	6,98	27867	359	HOMO-5 → LUMO	0,308186	-0,5551447
					HOMO-7 → LUMO	0,258406	0,5083370
					HOMO-8 → LUMO	0,138142	0,3716743
					HOMO-4 → LUMO	0,106588	-0,3264785
S5	0,003	7,08	30739	325	HOMO-6 → LUMO+3	0,85043	0,9221874
S6	0,002	11,81	34252	292	HOMO → LUMO+3	0,7295220	0,532202
					HOMO-8 → LUMO	-0,2502518	0,062626
					HOMO → LUMO+3	-0,1918827	0,036819
					HOMO-14 → LUMO	0,1914452	0,036651
					HOMO-10 → LUMO+3	-0,1907458	0,036384
S7	0,011	14,22	37263	268	HOMO-1 → LUMO	0,477636	0,6911123
					HOMO-2 → LUMO	0,111962	-0,3346076
					HOMO-1 → LUMO+1	0,108057	0,3287209
S8	0,004	15,27	38108	262	HOMO-4 → LUMO	0,463946	0,6811359
					HOMO-1 → LUMO	0,241343	-0,4912670
S9	0,008	9,75	39310	254	HOMO-1 → LUMO+1	0,153256	0,3914791
S10	0,007	12,10	39748	252	HOMO-1 → LUMO+1	0,754156	-0,8684218
S11	0,027	11,96	40150	249	HOMO-1 → LUMO+1	0,171574	-0,4142155
					HOMO-4 → LUMO	0,109447	0,3308281
S12	0,005	12,04	41855	239	HOMO → LUMO+3	0,687424	-0,8291103
S13	0,003	9,33	42111	237	HOMO-3 → LUMO+3	0,462224	-0,6798707
					HOMO-9 → LUMO+3		

						0,223512	0,4727707
S14	0,011	9,66	42370	236	HOMO-2 → LUMO+3 HOMO-5 → LUMO+3	0,268778 0,218536	-0,5184385 0,4674786
S15	0,008	9,42	42984	233	stark durchmischt		
S16	0,036	0,89	44135	227	HOMO-7 → LUMO HOMO-4 → LUMO	0,345564 0,240649	0,5878467 0,4905600
S17	0,021	8,09	44581	224	stark durchmischt		
S18	0,002	5,83	45233	221	HOMO → LUMO+4 HOMO-10 → LUMO HOMO-3 → LUMO	0,279457 0,227591 0,131441	-0,5286367 0,4770646 0,3625479
S19	0,007	4,91	45390	220	HOMO-10 → LUMO+4 HOMO → LUMO+4 HOMO-3 → LUMO	0,297530 0,249210 0,152555	0,5454628 0,4992090 0,3905825
S20	0,001	10,12	46044	217	HOMO-6 → LUMO+3	0,58325	0,7637079
S21	0,068	9,53	46469	215	HOMO-2 → LUMO+1	0,587464	-0,7664619
S22	0,010	7,79	46837	214	stark durchmischt		
S23	0,150	10,59	47301	211	HOMO-8 → LUMO HOMO-7 → LUMO	0,269079 0,102415	0,5187283 -0,3200235
S24	0,066	9,54	48260	207	HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-4 → LUMO+1	0,366942 0,255264	-0,6057573 -0,5052367
S25	0,009	10,78	48747	205	HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-9 → LUMO+1	0,488472 0,117478	0,6989081 -0,3427502
S26	0,036	10,98	48816	205	HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-2 → LUMO+4	0,43666 0,064550	-0,6608024 0,2540663
S27	0,003	7,60	50242	199	stark durchmischt		
S28	0,009	8,07	50342	199	HOMO-5 → LUMO+1	0,156317	0,3953689
S29	0,009	9,58	50463	198	HOMO-3 → LUMO+2	0,417925	0,6464712

Tabelle 38: Anregungsenergien, Oszillatorstärken, Dipolmomente und Übergänge der Singulettanregungen der DFT/MRCI-Rechnung ausgehend von der S₀-Geometrie des Cu(CAAC)₂-Komplexes im Vakuum.

Zustand	Oszillatorstärke f(L)	Dipolmoment [Debye]	Energie [cm-1]	Energie [nm]	Übergang	Koeffizient ²	Koeffizient
S0		5,27					
S1	0,028	5,26	25862	387	HOMO → LUMO HOMO-4 → LUMO	0,587570 0,252469	0,7665311 0,5024626
S2	0,000	5,25	32351	309	HOMO → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO+1 HOMO-5 → LUMO	0,486244 0,192297 0,125144	-0,6973121 -0,4385164 0,3537573
S3	0,151	5,28	34722	288	HOMO-5 → LUMO HOMO-11 → LUMO	0,590345 0,232632	-0,7683389 -0,4823195
S4	0,007	5,26	34914	286	HOMO-10 → LUMO HOMO-9 → LUMO	0,475564 0,227445	0,6896118 -0,4769119
S5	0,001	5,26	35606	281	HOMO-7 → LUMO	0,729919	0,8543527
S6	0,011	5,25	36532	274	HOMO-8 → LUMO HOMO-1 → LUMO	0,657550 0,169092	0,8108945 0,4112074
S7	0,000	5,25	37108	269	HOMO-3 → LUMO HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+3	0,279850 0,131858 0,131734	0,5290081 -0,3631232 -0,3629521
S8	0,011	5,29	37307	268	HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-2 → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO+5 HOMO → LUMO+4	0,214509 0,211551 0,121330 0,114822	0,4631513 0,4599469 -0,3483252 -0,3388545
S9	0,000	5,02	37747	265	HOMO-2 → LUMO	0,806091	0,8978256
S10	0,005	5,34	37896	264	HOMO-1 → LUMO HOMO-8 → LUMO	0,488946 0,138357	-0,6992464 0,3719639
S11	0,004	5,24	38040	263	HOMO-5 → LUMO HOMO-1 → LUMO	0,218203 0,168596	0,4671219 -0,4106039
S12	0,013	5,09	39803	251	HOMO-4 → LUMO HOMO-5 → LUMO+1 HOMO → LUMO HOMO-3 → LUMO+1	0,224532 0,133045 0,123049 0,101203	0,4738486 0,3647528 -0,3507835 -0,3181245
S13	0,000	5,36	40104	249	HOMO-3 → LUMO HOMO-5 → LUMO	0,388414 0,307133	-0,6232289 -0,5541962

S14	0,006	5,27	41584	240	HOMO-5 → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO	0,358485 0,207081	-0,5987365 0,4550611
S15	0,205	5,28	43692	229	HOMO → LUMO+2 HOMO → LUMO+6	0,446507 0,165771	0,6682115 -0,4071495
S16	0,000	5,21	43821	228	HOMO-6 → LUMO+1 HOMO-11 → LUMO+1	0,490813 0,179136	-0,7005806 -0,4232448
S17	0,000	5,26	43993	227	HOMO-10 → LUMO+1 HOMO-9 → LUMO+1	0,466990 0,228437	0,6833666 -0,4779511
S18	0,001	5,26	44617	224	HOMO-7 → LUMO+1	0,690952	-0,8312351
S19	0,000	5,32	44783	223	HOMO → LUMO+3 HOMO-2 → LUMO+4	0,520973 0,108650	-0,7217845 -0,3296208
S20	0,055	5,27	45562	219	HOMO-2 → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+4 HOMO-2 → LUMO+5 HOMO-3 → LUMO+3	0,200996 0,197580 0,126771 0,100623	-0,4483261 -0,4444993 0,3560489 0,3172120
S21	0,000	5,26	45686	219	HOMO-8 → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+1	0,468615 0,246343	0,6845544 0,4963292
S22	0,000	5,27	46564	215	HOMO-8 → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO+3	0,217799 0,194714 0,155199	0,4666890 -0,4412641 0,3939525
S23	0,004	5,24	46774	214	HOMO-2 → LUMO+1	0,583472	-0,7638533
S24	0,006	5,07	47170	212	HOMO-1 → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+5 HOMO-4 → LUMO+3	0,280152 0,179616 0,107238	0,5292937 0,4238113 0,3274726
S25	0,081	3,36	47270	212	HOMO → LUMO+4 HOMO-4 → LUMO+4	0,512785 0,218524	-0,7160900 -0,4674656
S26	0,001	7,71	47339	211	HOMO → LUMO+5 HOMO-4 → LUMO+5	0,512450 0,210860	-0,7158559 -0,4591948
S27	0,006	5,24	47724	210	HOMO → LUMO+6 HOMO-4 → LUMO+2 HOMO → LUMO+2	0,194061 0,169776 0,145292	-0,4405234 -0,4120388 -0,3811723
S28	0,007	5,15	48606	206	HOMO-3 → LUMO+1	0,676999	0,8227995

S29	0,000	5,26	48870	205	stark durchmischt		
------------	-------	------	-------	-----	-------------------	--	--

Tabelle 39: Anregungsenergien, Oszillatorstärken, Dipolmomente und Übergänge der Singulettanregungen der DFT/MRCI-Rechnung ausgehend von der S₁-Geometrie des Cu(CAAC)₂-Komplexes im Vakuum.

Zustand	Oszillatorstärke f(L)	Dipolmoment [Debye]	Energie [cm ⁻¹]	Energie [nm]	Übergang	Koeffizient ²	Koeffizient
S0							
S1	0,019	5,24	23304	429	HOMO → LUMO HOMO-4 → LUMO	0,654309 0,191254	-0,8088939 -0,4373264
S2	0,002	5,19	29795	336	HOMO → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO+1	0,562940 0,168086	-0,7502936 -0,4099829
S3	0,012	5,34	32901	304	HOMO-8 → LUMO HOMO-7 → LUMO	0,567972 0,150163	0,7536393 0,3875090
S4	0,143	5,13	32913	304	HOMO-6 → LUMO HOMO-11 → LUMO	0,518102 0,229155	-0,7197934 -0,4787013
S5	0,017	5,11	34597	289	HOMO-9 → LUMO HOMO-1 → LUMO	0,479692 0,337397	-0,692598 -0,5808590
S6	0,009	5,16	34641	289	HOMO-10 → LUMO HOMO-4 → LUMO	0,7550073 0,4216720	0,570036 0,177807
S7	0,001	5,22	35391	283	HOMO-3 → LUMO HOMO-5 → LUMO	0,456316 0,147785	0,6755115 - 0,3844278
S8	0,000	5,22	35771	280	HOMO-2 → LUMO	0,829836	-0,9109535
S9	0,007	5,62	36474	274	HOMO-1 → LUMO HOMO-9 → LUMO	0,458591 0,353462	-0,6771933 0,5945265
S10	0,008	5,28	36832	272	HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-2 → LUMO+3 HOMO → LUMO+4 HOMO-10 → LUMO	0,185923 0,176142 0,128339 0,106321	-0,4311881 -0,4196922 0,3582443 -0,3260695
S11	0,000	5,30	36943	271	HOMO-5 → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+3 HOMO-2 → LUMO+2	0,281371 0,143776 0,137311	-0,5304438 0,3791777 0,3705548
S12	0,002	2,79	38649	259	HOMO-3 → LUMO HOMO-5 → LUMO	0,256292 0,212027	-0,5062528 -0,4604639
S13	0,009	8,26	38670	259	HOMO-5 → LUMO+1	0,142110	-0,3769753

						HOMO-4 → LUMO	0,112677	-0,3356733
S14	0,014	5,37	40328	248		HOMO-5 → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO	0,335171 0,218545	-0,5789392 0,4674881
S15	0,014	5,20	41568	241		HOMO-8 → LUMO+1 HOMO-7 → LUMO+1	0,7641150 0,4107943	0,583872 0,168752
S16	0,001	5,56	41975	238		HOMO-6 → LUMO+1 HOMO-11 → LUMO+1	0,424269 0,181251	0,6513596 0,4257364
S17	0,156	5,40	42094	238		HOMO → LUMO+2	0,665987	-0,8160802
S18	0,000	4,69	42676	234		HOMO → LUMO+3	0,62786	0,7923759
S19	0,000	5,41	43458	230		HOMO-1 → LUMO+1 HOMO-9 → LUMO+1	0,414569 0,325519	-0,6438704 -0,5705427
S20	0,001	5,21	43531	230		HOMO-10 → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO+1	0,625194 0,125023	0,7906919 0,3535852
S21	0,015	5,33	44257	226		HOMO-2 → LUMO+1	0,785147	-0,8860851
S22	0,077	14,64	45118	222		HOMO → LUMO+4 HOMO-4 → LUMO+4	0,467179 0,181343	0,6835047 0,4258440
S23	0,003	4,27	45179	221		HOMO-9 → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+1	0,372488 0,280297	-0,6103178 0,5294309
S24	0,021	5,28	45190	221		HOMO → LUMO+4 HOMO-4 → LUMO+4	0,378394 0,142589	-0,6151370 -0,3776090
S25	0,000	5,11	45537	220		stark durchmischt	0,828062	0,9099789
S26	0,059	5,23	46147	217		HOMO-2 → LUMO+5 HOMO-1 → LUMO+4 HOMO-4 → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO+3	0,250044 0,236043 0,117744 0,114753	0,5000438 -0,4858430 0,3431385 0,3387519
S27	0,001	5,44	46318	216		HOMO-3 → LUMO+1	0,51143	-0,7151434
S28	0,002	5,38	46523	215		HOMO-1 → LUMO+5 HOMO-2 → LUMO+4 HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO+2	0,208627 0,184279 0,151871 0,132094 0,105186	0,4567574 -0,4292770 0,3897067 0,3634470
S29	0,009	5,28	47790	209		HOMO → LUMO+7 HOMO-4 → LUMO+7	0,405357 0,124481	0,6366762 0,3528188

Tabelle 40: Anregungsenergien, Oszillatorstärken, Dipolmomente und Übergänge der Singulettanregungen der DFT/MRCI-Rechnung ausgehend von der T₁-Geometrie des Cu(CAAC)₂-Komplexes im Vakuum.

Zustand	Oszillatorstärke f(L)	Dipolmoment [Debye]	Energie [cm ⁻¹]	Energie [nm]	Übergang	Koeffizient ²	Koeffizient
S0		5,29					
S1	0,020	5,46	23433	427	HOMO → LUMO HOMO-4 → LUMO	0,646630 0,202291	0,8041331 0,4497675
S2	0,002	5,09	30050	333	HOMO → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO+1 HOMO-5 → LUMO HOMO-3 → LUMO	0,541854 0,169017 0,104139 0,046662	-0,7361071 -0,4111173 0,3227055 -0,2160136
S3	0,019	5,56	32664	306	HOMO-7 → LUMO HOMO-8 → LUMO HOMO-6 → LUMO HOMO-11 → LUMO HOMO-12 → LUMO	0,527909 0,154284 0,069410 0,032639 0,024815	0,7265732 0,3927905 -0,2634572 -0,1806637 0,1575268
S4	0,138	5,17	32861	304	HOMO-6 → LUMO HOMO-11 → LUMO HOMO-8 → LUMO HOMO-1 → LUMO	0,486926 0,218306 0,084615 0,021093	-0,6978011 -0,4672326 -0,2908869 -0,1452338
S5	0,016	3,51	34513	290	HOMO-9 → LUMO HOMO-1 → LUMO HOMO-6 → LUMO	0,463089 0,338172 0,030381	-0,6805061 -0,5815254 0,1743001
S6	0,008	4,55	34618	289	HOMO-10 → LUMO HOMO-9 → LUMO HOMO-4 → LUMO	0,575425 0,161569	0,7585675 0,4019559
S7	0,002	5,30	35244	284	HOMO-3 → LUMO HOMO-5 → LUMO HOMO-4 → LUMO+1 HOMO → LUMO+1 HOMO-10 → LUMO HOMO → LUMO+4 HOMO-1 → LUMO HOMO-24 → LUMO+1	0,422107 0,138675 0,079763 0,029292 0,029279 0,024235 0,021966 0,020457	-0,6496978 0,3723906 0,2824232 0,1711501 -0,1711107 0,1556744 0,1482095 0,1430283

S8	0,000	4,44	35573	281	HOMO-2 → LUMO HOMO-9 → LUMO HOMO-1 → LUMO+1	0,769963 0,047834 0,034543	0,8774751 0,2187103 -0,1858562
S9	0,007	9,26	36249	276	HOMO-1 → LUMO HOMO-9 → LUMO HOMO-2 → LUMO	0,459073 0,322029 0,036724	-0,6775489 0,5674756 -0,1916338
S10	0,006	5,22	36637	273	HOMO-1 → LUMO+2 HOMO → LUMO+4 HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-10 → LUMO HOMO-5 → LUMO	0,172104 0,114898 0,113425 0,081518 0,080961	-0,4148548 0,3389659 0,3367857 -0,2855129 -0,2845368
S11	0,002	5,61	36804	272	HOMO-5 → LUMO HOMO-1 → LUMO+3 HOMO-2 → LUMO+3 HOMO → LUMO+5 HOMO-3 → LUMO+5	0,180322 0,160389 0,130040 0,085686 0,062734	-0,4246432 0,4004861 0,3606111 0,2927223 -0,2504675
S12	0,006	2,42	38379	261	HOMO-5 → LUMO HOMO-3 → LUMO HOMO-4 → LUMO HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-10 → LUMO	0,163121 0,159790 0,077411 0,055574 0,052016	0,4038823 0,3997369 -0,2782276 0,2357418 0,2280695
S13	0,006	10,18	38581	259	HOMO-3 → LUMO HOMO-5 → LUMO+1 HOMO-5 → LUMO HOMO-4 → LUMO HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-10 → LUMO	0,137742 0,103666 0,092503 0,070949 0,062620 0,053851	-0,3711360 -0,3219715 -0,3041427 -0,2663629 0,2502403 0,2320575
S14	0,011	6,33	40150	249	HOMO-5 → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO HOMO → LUMO HOMO-24 → LUMO	0,350622 0,206986 0,073835 0,060274	-0,5921333 0,4549570 -0,2717253 -0,2455070
S15	0,013	5,14	41587	240	HOMO-8 → LUMO+1 HOMO-7 → LUMO+1	0,570224 0,171303	-0,7551316 -0,4138871
S16	0,002	5,57	42139	237	HOMO-6 → LUMO+1 HOMO-11 →	0,431960 0,187763	-0,6572364 -0,4333161

					LUMO+1		
S17	0,128	9,84	42392	236	HOMO → LUMO+2 HOMO-4 → LUMO+2	0,610023 0,062088	-0,7810395 -0,2491738
S18	0,013	2,89	42887	233	HOMO → LUMO+3	0,610155 0,055181	-0,7811240 -0,2349067
S19	0,002	6,69	43604	229	HOMO-1 → LUMO+1 HOMO-9 → LUMO+1 HOMO-6 → LUMO+1	0,418550 0,303416 0,053185	0,6469545 0,5508323 -0,2306189
S20	0,000	5,10	43753	229	HOMO-10 → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO+1	0,653882 0,108874	0,8086294 0,3299599
S21	0,019	5,27	44260	226	HOMO-2 → LUMO+1	0,747584	0,8646293
S22	0,000	3,79	45150	221	HOMO-9 → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+1	0,446036 0,314771	0,6678590 -0,5610448
S23	0,043	16,54	45227	221	HOMO → LUMO+4 HOMO-4 → LUMO+4 HOMO → LUMO+5	0,375157 0,152500 0,120526	0,6125005 0,3905128 0,3471689
S24	0,047	7,93	45487	220	HOMO → LUMO+5 HOMO-4 → LUMO+5 HOMO → LUMO+4	0,366064 0,136599 0,128909	-0,6050326 -0,3695932 0,3590387
S25	0,003	4,32	45583	219	stark durchmischt		
S26	0,060	5,07	45859	218	HOMO-1 → LUMO+4 HOMO-2 → LUMO+5 HOMO-4 → LUMO+2 HOMO → LUMO+7 HOMO-3 → LUMO+3	0,219744 0,201270 0,104326 0,068372 0,060946	-0,4687689 0,4486312 0,3229956 -0,2614808 0,2468724
S27	0,003	5,46	46113	217	HOMO-1 → LUMO+5 HOMO-2 → LUMO+4 HOMO-4 → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO+1	0,242085 0,171965 0,140775 0,069008 0,051448	-0,4920212 0,4146867 -0,3752003 -0,2626932 0,2268208
S28	0,004	7,84	46434	215	HOMO-3 → LUMO+1	0,608762	-0,7802319
S29	0,011	4,92	47416	211	HOMO → LUMO+7 HOMO-4 → LUMO+7	0,404635 0,133863	-0,6361091 -0,3658729

