



**Absorption und Emission eines
Phenylpyrazolphenyldipyrin-Pd(II)-Komplexes:
Eine quantenchemische Studie**

Bachelorarbeit

Vorgelegt von Simon Metz

August 2018

durchgeführt am

Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie

Mathematisch Naturwissenschaftliche Fakultät

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Erstgutachterin: Prof. Dr. Christel M. Marian

Zweitgutachter: Prof. Dr. Christoph Lambert

Anmerkung:

Bei dieser Version wurde Tabelle 2 auf Seite 28 nachträglich korrigiert.

Hiermit erkläre ich, dass ich die Bachelorarbeit mit dem Thema Absorption und Emission eines Phenylpyrazolphenyldipyrin-Pd(II)-Komplexes: Eine quantenchemische Studie selbstständig und nur mit den angegebenen Quellen erstellt habe.

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

Unterschrift (Simon Metz)

Zusammenfassung

In der folgenden Arbeit wird das Absorptions- und Emissionsverhalten des Phenylpyrazolphenyldipyrin-Pd(II)-Komplex quantenchemisch untersucht und mit experimentellen Daten verglichen. Dabei wird besonders auf den Temperatureinfluss des Emissionsspektrums eingegangen.

Hierzu wurden verschiedene angeregte Zustände, von vier unterschiedlichen Konformeren, optimiert. An diesen wurden DFT/MRCI-Rechnungen durchgeführt und anschließend Emissionsspektren berechnet. Anhand von diesen kann jedoch keine Erklärung für das ungewöhnliche Temperaturverhalten dieses Komplexes gegeben werden. Dies liegt unter anderem daran, dass der Komplex eine sehr hohe Zustandsdichte im Bereich des ersten Singulett-Zustandes aufweist und es nicht möglich war, weitere Zustände zu optimieren.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Christel M. Marian für die Möglichkeit meine Bachelorarbeit in ihrem Arbeitskreis zu schreiben sowie die gute fachliche Betreuung und die Unterstützung bei allen Problemen und Fragen bedanken.

Ebenso gilt mein Dank dem Zweitgutachter Herrn Prof. Dr. Christoph Lambert, der dieses Thema zur Verfügung gestellt hat.

Zudem möchte ich mich bei Jelena Föller für die Betreuung dieser Arbeit, genauso wie bei Daniel Friese bedanken, die beide jederzeit bereit waren mir bei allen Fragen und Problemen hilfreich zur Seite zu stehen. Des Weiteren gilt mein Dank dem ganzen Arbeitskreis der Theoretischen Chemie und Computerchemie für die gute Arbeitsatmosphäre sowie die freundliche Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theorie.....	3
2.1 Dichtefunktionaltheorie.....	3
2.2 Hybridfunktionale	4
2.2.1 PBE0-Funktional	4
2.2.2 BH-LYP-Funktional	5
2.3 TDDFT	5
2.4 DFT/MRCI.....	5
2.5 ECP.....	6
3. Methoden.....	7
4. Ergebnisse	8
4.1 S0-Geometrien	8
4.2 S0-MRCI.....	10
4.3 S1-Geometrie	16
4.4 S1-MRCI.....	17
4.5 T1-Geometrien	21
4.6 T1-MRCI.....	22
4.7 Emissionsspektrum.....	24
4.8 T2-Geometrie	26
4.9 T2-MRCI.....	27
5. Diskussion und Fazit	29
6. Literaturverzeichnis.....	31
7. Anhang	33

Abkürzungsverzeichnis

DFT: Dichtefunktionaltheorie

TDDFT: Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

MRCI: multi-reference configuration interaction

HOMO: highest occupied molecular orbital

LUMO: lowest unoccupied molecular orbital

dipy: Dipyrrin

ppz: Phenylpyrazol

MLCT: metal to ligand charge transfer

LC: ligand centered

LMCT: ligand to metal charge transfer

LLCT: ligand to ligand charge transfer

ECP: effective core potential

S: Singulett

T: Triplett

1. Einleitung

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wird das Absorptions- und Emissionsverhalten des Phenylpyrazolphenyldipyrrin-Pd(II)-Komplexes untersucht. Dieser Komplex wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Christoph Lambert synthetisiert und spektroskopisch charakterisiert. Ziel dabei war es, geeignete Farbstoffe für sogenannte Grätzelzellen (farbstoffsensibilisierte Solarzellen) zu finden. Diese haben gegenüber anderen Solarzellentechnologien den Vorteil, dass sie aus kostengünstigeren Materialien bestehen und ein energetisch weniger aufwendiges Herstellungsverfahren benötigen. Außerdem arbeiten sie besser unter diffusen Lichtbedingungen und höheren Temperaturen. Auch ist durch sie eine höhere Flexibilität im Bereich der Form, Farbe und Transparenz möglich.^[1]

Der Aufbau dieser Solarzellen besteht aus einer passiven Gegenelektrode (Kathode) und einer photoaktiven farbstoffsensibilisierten Arbeitselektrode (Anode), an welcher die Farbstoffmoleküle in einer sehr dünnen Schicht auf TiO₂ aufgetragen sind. Nach der Anregung des Farbstoffmoleküls überträgt dieses die Elektronen in das Valenzband des TiO₂.^[2] Dafür muss der Farbstoff in einen möglichst langlebigen angeregten Zustand übergehen, so dass es zu einer Ladungstrennung auf ein Akzeptormolekül kommt. Übergangsmetalle sind in diesem Zusammenhang sehr gut geeignet, da sie eine vielseitige Photophysik aufweisen. Das Einführen von Übergangsmetall-Atomen in organische Moleküle führt zu d- π Wechselwirkungen, welche die elektronischen und magnetischen Eigenschaften verbessern.^[3] Außerdem führen sie zu neuen Charge-Transfer (CT) Zuständen, unter anderem zu den Metall zu Ligand CT (MLCT). Dabei wird bei der Anregung ein Elektron aus einem besetzten d-Orbital des Metalls in ein unbesetztes π -Orbital (π^*) eines Liganden angeregt. Auch der genau umgekehrte Fall, die Übertragung eines π -Elektrons in ein d-Orbital, ist möglich (LMCT). Eine weitere Möglichkeit der Übertragung, ist eine Anregung eines Elektrons aus einem π -Orbital in ein π^* -Orbital eines anderen Liganden (LLCT). Zwei weitere Arten des Überganges sind zum einem metallzentrierte (MC), dabei wird ein Elektron aus einem d-Orbital in ein unbesetztes d-Orbital am Metall angeregt, und zum anderen ligandzentrierte (LC) Übergänge. Bei diesen findet die Übertragung von einem π -Orbital in ein π^* -Orbital am gleichen Liganden statt.^[4]

In der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Christoph Lambert wurden ebenfalls noch zwei sehr ähnliche Übergangsmetall-Komplexe, ein Ir(III)- und ein Pt(II)-Komplex, hergestellt und experimentell untersucht. Dabei war das Emissionsverhalten der beiden Komplexe sehr ähnlich, jedoch zeigte nur der Pd(II)-Komplex ein ungewöhnliches Temperaturverhalten der Emission auf.

Bei Raumtemperatur zeigte der Komplex, im Gegensatz zur Emission bei 77K, eine weitere Emission bei hohen Wellenzahlen.

Ziel dieser Arbeit ist es, quantenchemische Rechnungen an diesem Pd(II)-Komplex durchzuführen und die Ergebnisse anschließend mit den experimentellen Absorptions- und Emissionsspektren zu vergleichen. Außerdem sollen die experimentellen Banden elektronisch angeregten Zuständen zugeordnet werden.

2. Theorie

2.1 Dichtefunktionaltheorie

Im Gegensatz zur Hartree-Fock-Methode wird bei der Dichtefunktionaltheorie (DFT) nicht die Wellenfunktion, sondern die Elektronendichte genutzt, um Aussagen über das System zu treffen. Die Grundidee dahinter war es, die Anzahl der Variablen zu reduzieren, denn für ein System mit N Elektronen ist die Wellenfunktion abhängig von $3N$ Variablen. Die Elektronendichte hingegen hängt nur von 3 Variablen, den drei Raumrichtungen, ab.^[5]

Das Funktional der Elektronendichte wird dabei in drei Terme aufgeteilt:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{eN}[\rho] + E_{ee}[\rho]$$

Der erste Term, $T[\rho]$, ist das Funktional für die kinetische Energie, $E_{eN}[\rho]$ ist das Funktional der Wechselwirkung zwischen dem Kern und den Elektronen und der letzte Term, $E_{ee}[\rho]$, ist das Funktional der Wechselwirkung der Elektronen untereinander.

Wie Hohenberg und Kohn^[6] in ihrem ersten Theorem beweisen konnten, ist die Grundzustandsenergie genau durch ein Funktional der Elektronendichte beschrieben. Allerdings konnte das exakte Funktional, welches die Energie und die Dichte verbindet, noch nicht gefunden werden, weshalb man teilweise auf drastische Näherungen angewiesen ist.

Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem besagt, dass das Variationsprinzip für die Elektronendichte gilt:

$$E[\rho] \geq E_0$$

Das bedeutet, dass die berechnete Grundzustandsenergie immer größer oder gleich der wahren Energie ist. Daraus lässt sich schließen, dass die Dichte die zur minimalen Energie führt, die optimale Grundzustandsdichte ist.

Heutzutage wird in der DFT der Kohn-Sham-Formalismus benutzt, bei dem man von einem Hartree-Fock ähnlichen Ansatz ausgeht. Es wird ein System nicht-wechselwirkender Elektronen eingesetzt. Dieses System, mit N Elektronen, hat als Grundzustandsfunktion nur noch eine Slater-Determinante, bestehend aus N Einelektronenfunktionen, den Kohn-Sham-Orbitalen φ . Die Grundzustandsdichte und die kinetische Energie können wie folgt beschrieben werden:

$$\rho(r) = \sum_{k=1}^N |\varphi_k|^2$$

$$T_s = \sum_k^N \left\langle \varphi_k \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_k \right\rangle$$

Das ermöglicht die Berechnung des Funktionals der kinetischen Energie nicht mit der Dichte, sondern mit den Orbitalen, allerdings mit einem Fehler, der korrigiert werden muss. Dies geschieht durch das Austauschkorrelationsfunktional $E_{XC}[\rho]$. Darin geht die Differenz zwischen der wahren kinetischen Energie $T[\rho]$ und der kinetischen Energie des genäherten Systems $T_s[\rho]$, sowie die Differenz zwischen der Elektron-Elektron-Wechselwirkung $V_{ee}[\rho]$ und der Coulomb-Wechselwirkung $J[\rho]$ ein.

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho])$$

Für dieses Austauschkorrelationsfunktional gibt es verschiedene Lösungsansätze, einer davon ist die sogenannte lokale Dichtenäherung (LDA). Dabei hängt das Austauschkorrelationspotenzial nur von der Dichte am Punkt r ab. Wenn außerdem noch der Spin mitberücksichtigt wird, spricht man von der lokale Spindichtenäherung (LSDA). Eine genauere Beschreibung wird dabei erreicht, indem der Gradient der Dichte mit in die Rechnung einbezogen wird (GGA).^{[5][7][8][9]}

2.2 Hybridfunktionale

Bei Hybridfunktionalen wird das Austauschkorrelationsfunktional durch eine Beimischung des Hartree-Fock-Austauschs erweitert. Das hat den Vorteil, dass beim Hartree-Fock-Austausch die Selbstwechselwirkung nicht mit berücksichtigt wird.^[10]

2.2.1 PBE0-Funktional

Das PBE0-Funktional beruht auf dem PBE-Funktional und vermischt dieses mit 25% exaktem Hartree-Fock-Austausch.^[11]

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

2.2.2 BH-LYP-Funktional

Als zweites Hybridfunktional wird in dieser Arbeit, bei den DFT/MRCI-Rechnungen, das BH-LYP Funktional verwendet.

Dieses setzt sich zur Hälfte aus Hartree-Fock Austausch und zur anderen Hälfte aus einer Kombination von B88-Austausch, LDA-Austausch und einem LYP Korrelationsterm zusammen.^[12]

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

2.3 TDDFT

Die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie kann als eine Erweiterung der DFT verstanden werden. Bisher wurden im externen Potenzial die Einflüsse von äußeren Feldern nicht explizit berücksichtigt. Bei TDDFT wird nun die zeitliche Veränderung der Elektronendichte unter Einfluss eines äußeren Strahlungsfeldes untersucht.

Die Grundlage dieser Theorie ist das Runge-Gross-Theorem, welches ein zeitabhängiges Analogon zum ersten Hohenberg-Kohn-Theorem ist. Es besagt, dass die zeitabhängige Elektronendichte eindeutig durch ein zeitabhängiges externes Potenzial beschrieben ist. Die lineare Antwort des Systems auf das äußere Feld wird dann störungstheoretisch bestimmt. Generell lässt sich sagen, dass TDDFT sehr nützlich ist für große Molekülsysteme, allerdings werden bei der Berechnung der Anregungsenergie von Charge-Transfer-Übergängen diese aufgrund der falschen asymptotischen Beschreibung der langreichweitigen Wechselwirkung oft deutlich unterschätzt.^{[5][13][14]}

2.4 DFT/MRCI

Um die Elektronenstruktur von Grund- und angeregten Zustand zu bestimmen, müssen sowohl dynamische als auch statische Korrelationseffekte berücksichtigt werden. Eine bekannte ab initio Methode zur genauen Berechnung der statischen Korrelation ist die MRCI Methode (eng. multi-reference configuration interaction). Ein Vorteil hierbei ist die große Bandbreite an Anwendungen, z.B. elektronische Anregung oder Bindungsbruch. Allerdings steigen die

Berechnungszeiten mit Zunahme der korrelierenden Elektronen sehr stark an. Aufgrund dessen werden hierbei Orbitale eingefroren, die nahe am Kern liegen. Auch energetisch sehr hoch liegende virtuelle Orbitale werden nicht berücksichtigt.

Die MRCI Methode berücksichtigt, dass angeregte Zustände nicht nur durch eine Elektronenkonfiguration beschrieben werden können, indem sich die Korrelationsenergie als Linearkombination verschiedener Konfigurationszustände zusammenstellt.

$$\psi_{CI} = c_0\psi_0 + \sum_a^{occ} \sum_r^{virt} c_a^r \psi_a^r + \sum_a^{occ} \sum_b^{occ} \sum_r^{virt} \sum_s^{virt} c_{ab}^{rs} \psi_{ab}^{rs} + \dots$$

Hierbei entspricht ψ_0 einer Referenzwellenfunktion, der zweite Term beschreibt eine einfache Anregung eines Elektrons aus dem besetzten Orbital ϕ_a ins unbesetzte virtuelle Orbital ϕ_r . Der dritte Term beschreibt dementsprechend eine Doppelanregung usw.

Die dynamische Korrelation hingegen kann viel besser durch die DFT beschrieben werden, sodass es sinnvoll ist, diese beiden Methoden zu kombinieren. Da bei MRCI allerdings auch die dynamische Korrelation beachtet wird, muss, um eine Doppelzählung zu verhindern, die Hamilton-Matrix parametrisiert werden, wenn DFT und MRCI kombiniert werden.^{[15][16]}

2.5 ECP

Bei der Berücksichtigung aller Elektronen für ein Element einer höheren Periode kann sowohl die Rechenzeit als auch der benötigte Speicher einer Rechnung enorm groß werden. Deshalb und auch, weil die chemischen Eigenschaften im Wesentlichen durch die Valenzelektronen bestimmt werden, kam man auf die Idee, sich nur auf diese zu beschränken. Um die Rumpfelektronen dennoch zu beschreiben, wurde das effektive Kernpotenzial eingeführt. Dieses geht als Einelektronenkomponente in den Hamilton-Operator ein. Das Kernpotenzial fasst näherungsweise sowohl die Wechselwirkung der Rumpfelektronen untereinander als auch ihre Wechselwirkung mit den Valenzelektronen zusammen.

Durch ein skalar-relativistisches Kernpotenzial können auch relativistische Effekte mitberücksichtigt werden. Das ist nötig, da die Geschwindigkeiten von kernnahen Elektronen an die Lichtgeschwindigkeit heranreicht, was zu einer Massezunahme des Elektrons führt und in einer stärkeren Anziehung zwischen Kern und Elektron resultiert. Eine Folge dessen ist, dass sich der Radius des beteiligten Orbitals verringert, wodurch die äußeren Elektronen besser abgeschirmt werden. Dadurch werden die inneren Orbitale, s- und p-Orbitale, energetisch abgesenkt und die äußeren, z.B. d-Orbitale, angehoben.^{[5][17][18]}

3. Methoden

Die Geometrien zum Start der Rechnungen wurden mit Hilfe des Programms „avogadro“^[19] erzeugt. Die Geometrieoptimierungen erfolgten durch das „TURBOMOLE“-Programm^[20], dabei wurde für die Grundzustände die Dichtefunktionaltheorie benutzt. Als Funktional diente das PBE0-Hybridfunktional mit dem def-SV(P)^{[21][22]} Basissatz sowie ein skalar-relativistisches effektives Kernpotenzial^[23] für das Palladiumatom. Für die Optimierung der angeregten Zustände wurde die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie verwendet.

Für die Schwingungsfrequenzanalyse der Grundzustände wurde das Programm „aoforce“^[24] benutzt, für die Schwingungsanalyse der angeregten Zustände hingegen „SNF“^[25].

Zur weiteren Analyse wurde eine Kombination aus DFT und MRCI verwendet, dabei wurde die Grimme-Parametrisierung^[26] und ein Selektionsschwellenwert von 1.0 verwendet. Das einzige implizierte Funktional, mit parametrisierten Hamiltonoperator dafür ist das BH-LYP Funktional. Hierbei wurden die gleichen Basissätze sowie das gleiche Kernpotenzial verwendet. Es wurden die ersten 21 Singulett- und 20 Triplett-Wurzel berechnet, dabei wurden jeweils die untersten 29 und die obersten 18 Molekülorbitale eingefroren.

Die Emissionsspektren wurden mit dem „VIBES“-Programm^[27] erstellt, dabei wurden 65536 Gitterpunkte mit einem Integrationsintervall von 650 und einem Dämpfungsfaktor von 100 cm^{-1} berechnet.

Da die experimentellen Daten nur wenig Einfluss des Lösungsmittels auf das Emissionsspektrum zeigen^[28], wurde hier kein Modell zur Beschreibung des Lösungsmittelleffekts benutzt.

4. Ergebnisse

4.1 S0-Geometrien

Es wurden insgesamt fünf Grundzustandsgeometrien optimiert, wobei es sich bei zweien um Enantiomere handelt welche somit fast die gleichen Energien und Orbitaleigenschaften aufweisen. Aus diesem Grund werden sie im weiteren Verlauf nicht getrennt voneinander behandelt. Die verschiedenen Strukturen sind schematisch in den Abbildungen 1-4 skizziert.

Bei Struktur 1 liegt der Dipyrrin-Ligand oberhalb der Ebene des ppz-Liganden. Des Weiteren ist, wie bei den anderen Strukturen auch, eine der beiden Bindungen zwischen dem Palladium und einem Stickstoff des Dipyrrin-Liganden um etwa 0.1 nm länger als die andere.

Die oben beschriebenen Enantiomere liegen bei Struktur 2 vor. Dabei ist der Dipyrrin-Ligand so gedreht, dass eine Seite oberhalb der Ebene, die von dem Phenylpyrazol (ppz) aufgespannt wird. Die andere Seite liegt dagegen unterhalb der ppz-Ebene. Bei Struktur 3 ist eine Seite des Dipyrrin-Liganden in der Ebene des ppz-Liganden und nur die andere Seite ragt aus dieser Ebene heraus. Wie schon bei Struktur 1 ist bei Struktur 4 der komplette Dipyrrin-Ligand oberhalb der ppz-Ebene. Die Strukturen unterscheiden sich lediglich dadurch, in wie weit der Dipyrrin-Ligand aus der ppz-Ebene herausragt und wie stark der Dipyrrin-Ligand geknickt ist. Der Diederwinkel, der dies beschreibt, ist bei Struktur 4 am größten, was bedeutet, dass der Ligand am stärksten geknickt ist. Ansonsten sind sich alle Strukturen sehr ähnlich, vor allem die Bindungslängen unterscheiden sich, mit einer maximalen Differenz von 0.003 nm, kaum. Auch die Unterschiede der Winkel zwischen den an dem Palladium gebundenen Atomen sind nicht groß. Ein sehr großer geometrischer Unterschied zwischen den Strukturen ist die Stellung des Phenylrings am Dipyrrin, diese hat aber kaum Einfluss auf die Energien oder Orbitale.

Die Energien der vier Grundzustandsgeometrien sind sich sehr ähnlich, wie in Tabelle 1 zu sehen ist. Allerdings ist bei den PBE0-Rechnungen Struktur 4 energetisch am niedrigsten und bei den DFT/MRCI-Rechnungen ist es Struktur 3.

Tabelle 1: Relative Grundzustandsenergie der vier Strukturen auf PBE0 und BH-LYP Niveau.

	rel. Energie in eV (kJ/mol)	
	PBE0	DFT/MRCI
Struktur 1	0.027 (2.65)	0.088 (8.52)
Struktur 2	0.006 (0.62)	0.022 (2.09)
Struktur 3	0.023 (2.22)	0
Struktur 4	0	0.089 (8.60)

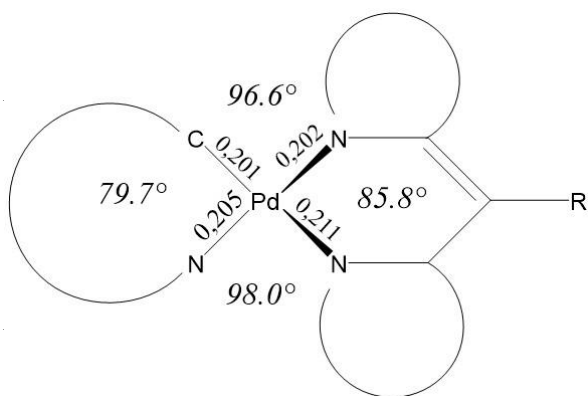


Abbildung 1: Schematische Darstellung von Struktur 1

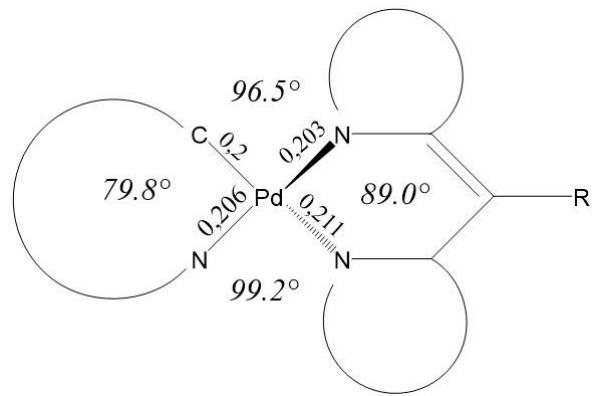


Abbildung 2: Schematische Darstellung von Struktur 2

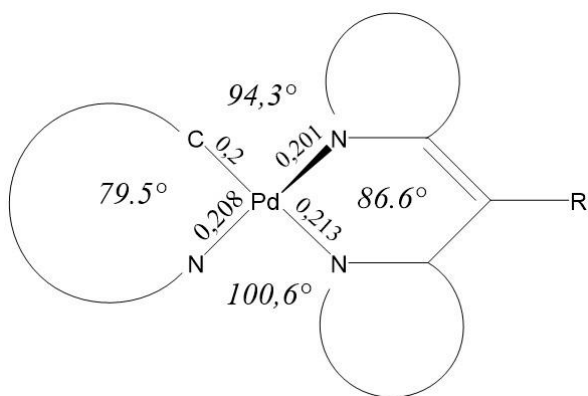


Abbildung 3: Schematische Darstellung von Struktur 3

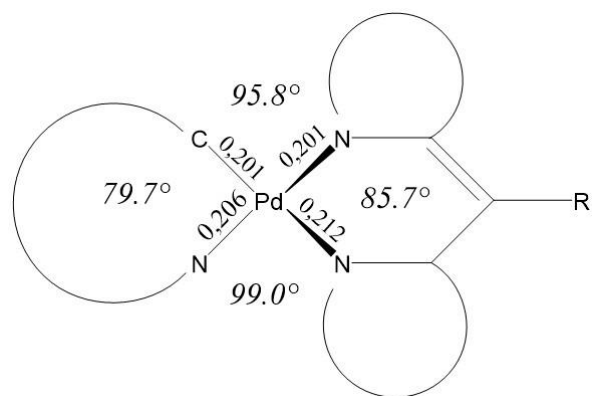


Abbildung 4: Schematische Darstellung von Struktur 4

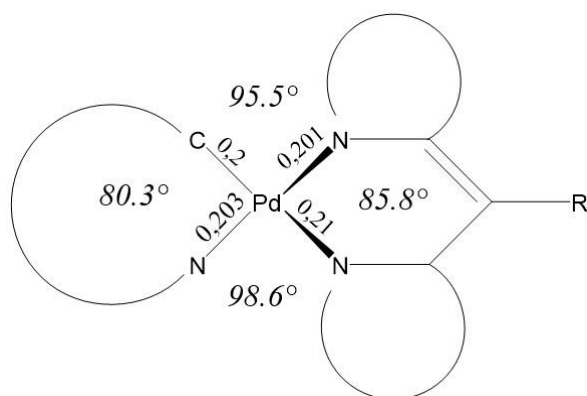


Abbildung 5: Schematische Darstellung der experimentellen Kristallstruktur

Beim Vergleich mit der experimentellen Kristallstruktur (Abb. 5) ist zu erkennen, dass Struktur 4 dieser am ähnlichsten ist. Allerdings haben auch Struktur 3 und Struktur 1 große Gemeinsamkeiten mit dem Experiment, nur Struktur 2 hat aufgrund der verdrehten Struktur kaum Ähnlichkeit mit der Kristallstruktur.

4. 2 S0-MRCI

An allen vier optimierten Grundzustandsgeometrien wurden DFT/MRCI-Rechnungen durchgeführt, allerdings wurden hier keine Spin-Bahn-Kopplungen miteinbezogen, sodass es aufgrund der hohen Zustandsdichte noch zu wesentlichen Änderungen im Absorptionsspektrum kommen kann.

Die Rechnungen an den verschiedenen Geometrien führten zu grundsätzlich ähnlichen Ergebnissen, wie man in Abbildung 6 erkennen kann. Beispielsweise ist der S1-Zustand, an der Grundzustandsgeometrie bei allen vier Rechnungen ein LC-Übergang, der zum größten Teil durch eine HOMO zu LUMO Anregung definiert ist. Dem HOMO zu LUMO Übergang entspricht eine $\pi-\pi^*$ Anregung auf dem Dipyririn-Liganden. Bei den Strukturen 1, 3 und 4 liegt der Anteil dieses Überganges bei ca. 70%, an Struktur 2 sind es hingegen nur 46%. Allerdings ist bei Struktur 2 im Gegensatz zu allen anderen betrachteten Strukturen auch der S2 zum größten Teil (21%) durch die HOMO – LUMO Anregung beschrieben.

Der erste Triplett-Zustand, aller Strukturen, ist hauptsächlich durch die HOMO-LUMO Anregung beschrieben, dabei liegt der Anteil jeweils bei etwa 88%.

Ein Unterschied zwischen den Strukturen ist die energetische Lage der MLCT und MC Triplett-Zustände. Bei den Strukturen 1,3 und 4 liegen die ersten beiden Triplett-Zustände unterhalb des S1, bei Struktur 2 sind es die ersten vier. Dabei liegt der T1 an allen Strukturen ca. 1,8 eV oberhalb des Grundzustandes. Der Energieunterschied zwischen dem Grundzustand und dem S1, ist ebenfalls an allen Strukturen ähnlich und liegt im Bereich von 2,41 bis 2,46 eV.

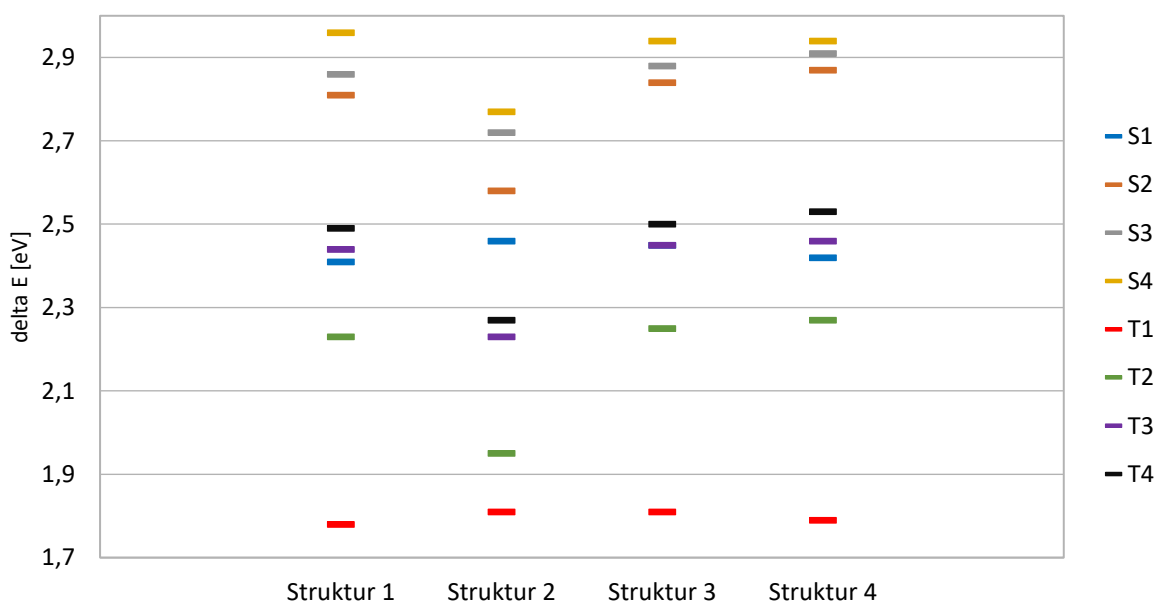


Abbildung 6: Übersicht über die Lage der Zustände an den vier S0-Geometrien. Die mit DFT/MRCI berechneten Anregungsenergien beziehen sich auf die jeweilige Grundzustandsenergie

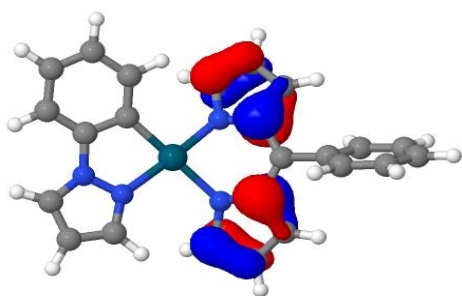
Die Absorptionsspektren der vier Strukturen sowie das experimentelle Spektrum sind in Abbildung 17 dargestellt und werden im Folgenden genauer beschrieben.

Absorptionsspektrum von Struktur 1:

Hier ist der hellste Übergang, also der mit der größten Oszillatorstärke, der von S_0 nach S_1 . Dieser wird zum größten Teil durch die HOMO-LUMO Anregung charakterisiert. Der Peak dieses Überganges ist bei etwa 19500 cm^{-1} zu sehen. Die nächsten hellen Übergänge sind die in die Zustände S_4 und S_6 . Diese beiden verursachen einen breiten Peak zwischen 23500 und 25600 cm^{-1} . Beide haben zum größten Teil MLCT Charakter, ausgelöst durch den HOMO-1 nach LUMO Übergang bei dem S_4 und beim S_6 durch die HOMO-2 nach LUMO Anregung. Im S_4 mischt allerdings ausschlaggebend der LC Übergang vom HOMO-3 nach LUMO deutlich bei. Beim S_6 gibt es einen geringen Anteil der HOMO nach LUMO Anregung.

Der letzte große Peak bei ungefähr 33000 cm^{-1} wird durch den S_{15} verursacht. Dieser ist ebenfalls zum größten Teil ein MLCT, weist allerdings ebenfalls durch die Anregung vom HOMO ins LUMO+1 einen LC Anteil auf. Bei diesem handelt es sich um einen LLCT, da Elektronendichte vom Dipyrrin auf den ppz-Liganden übertragen wird.

Da die Orbitale an den unterschiedlichen Strukturen sehr ähnlich sind, sind hier nur das HOMO und das LUMO an der Grundzustandsgeometrie von Struktur 1 dargestellt.



Jmol

Abbildung 7: HOMO an der S_0 -Geometrie von Struktur 1

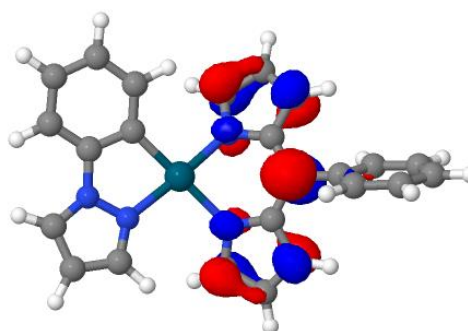
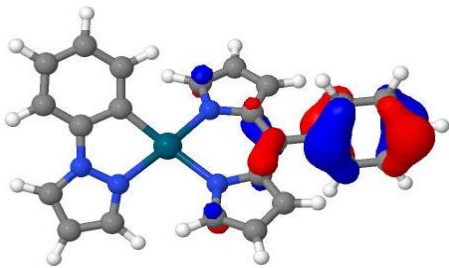


Abbildung 8: LUMO an der S_0 -Geometrie von Struktur 1

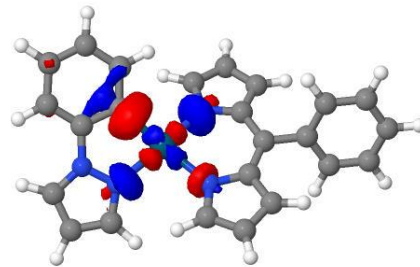
Absorptionsspektrum von Struktur 2:

Wie bei Struktur 1 wird der hellste Übergang und der erste Peak durch den S1 verursacht, welcher ebenfalls durch die HOMO nach LUMO Anregung zum größten Teil LC Charakter hat. Ein erster Unterschied ist, dass hier auch der S2, mit 20% HOMO-LUMO Anregung großen LC Charakter hat und damit ein relativ hellen Übergang darstellt. Auch der S3 ist ein heller Übergang hat aber durch die Anregung vom HOMO-1 ins LUMO+2 hauptsächlich MC bzw. LMCT Charakter. Beide Übergänge verhindern einen schnellen Abfall des Absorptionsspektrums nach dem ersten Peak. Dadurch entsteht bei ungefähr 23000 cm^{-1} eine erste Schulter. Diese wird durch den S6 verursacht, der zum größten Teil durch die HOMO-1 nach LUMO Anregung MLCT-Charakter hat. Die nächste Schulter bei knapp 25000 cm^{-1} entsteht durch den Übergang in den S8, welcher ebenfalls zum größten Teil durch ein MLCT-Übergang definiert ist. Der letzte große Peak wird durch den S15 und S16 gebildet. Dabei ist der S15 durch den HOMO-5 nach LUMO+1 ein LC Zustand und der S16 mit dem HOMO-1 nach LUMO+1 hauptsächlich ein MLCT.



Jmol

Abbildung 9: HOMO-5 an der S0-Geometrie von Struktur 2



Jmol

Abbildung 10: LUMO+2 an der S0-Geometrie von Struktur 2

Absorptionsspektrum von Struktur 3:

Der hellste Übergang ist auch hier der von S0 nach S1. Dieser ist mit einem Anteil von 70% hauptsächlich durch die HOMO-LUMO Anregung definiert. Im berechneten Absorptionsspektrum ist der Peak dieser Anregung bei 19800 cm^{-1} zu sehen.

Das zweite breite Maximum liegt bei dem berechneten Spektrum zwischen 23500 und 26000 cm^{-1} , es wird durch zwei Anregungen verursacht. Zum einen durch die Anregung in den S4 bei etwa 23700 cm^{-1} und zum anderen durch den Übergang in die entarteten Zustände S7 und S8. Dadurch, dass beide Zustände so nah beieinander liegen, verstärken sie die Absorption in diesem Bereich. Dieser Effekt kompensiert, dass diese Übergänge nur die Hälfte der Oszillatorstärke der Anregung in den S4 haben.

Der S4 ist zu 41% durch die HOMO-1 nach LUMO und mit 23 % durch die HOMO-3-LUMO Anregungen beschrieben. Das HOMO-1 hat sowohl Elektronendichte auf den beiden Liganden, als auch auf dem Metallzentrum, weshalb der Übergang ins LUMO gemischten LC und MLCT-Charakter. Beim HOMO-3 nach LUMO handelt es sich um einen LC-Übergang, da die Elektronendichte im HOMO-3 allein auf den beiden Liganden lokalisiert ist.

Das dritte große Maximum, welches zu erkennen ist, liegt bei etwa 32900 cm^{-1} und wird durch die Anregung in den S17 verursacht. Dieser ist definiert durch den Übergang vom HOMO-5 ins LUMO. Dabei handelt es sich ebenfalls um einen LC-Übergang, wobei die Elektronendichte vom ppz-Liganden auf den dipy-Liganden übertragen wird.

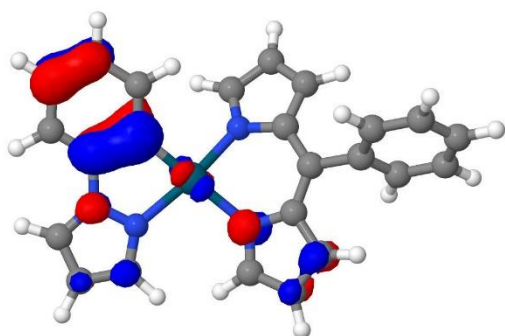


Abbildung 11: HOMO-1 an der S0-Geometrie von Struktur 3

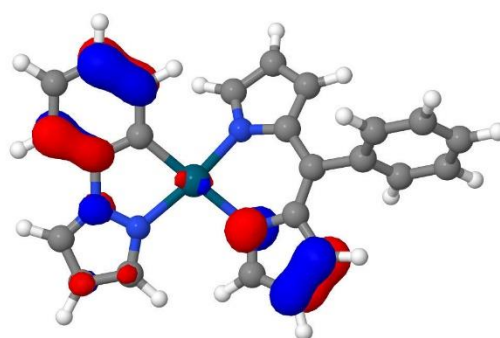


Abbildung 12: HOMO-3 an der S0-Geometrie von Struktur 3

Absorptionsspektrum von Struktur 4

Auch hier ist der hellste Übergang der zwischen S_0 und S_1 , es sind auch die gleichen Orbitale wie bei Struktur 3 am Übergang beteiligt. Der Peak liegt hier bei etwa 19500 cm^{-1} . Der nächste breite Peak wird bei Struktur 4 durch die Anregung in den S_4 sowie in den S_6 verursacht. Beides sind MLCT Übergänge. Die Anregung in den S_4 wird zum größten Teil (36%) aus dem HOMO-1 ins LUMO angeregt, wobei noch eine Anregung vom HOMO-3 ins LUMO mit 24% eine Rolle spielt. Beim S_6 wird ebenfalls ins LUMO angeregt allerdings, mit einem Anteil von 63%, aus dem HOMO-2.

Der Peak bei etwa 32000 cm^{-1} wird durch Anregung in den S_{15} sowie S_{16} verursacht. Beide haben einen gemischten Charakter aus Ligand zentrierter Anregung und MLCT. Beim S_{15} wird aus drei Orbitalen ins LUMO angeregt. Zum einem mit einem Anteil von 19% aus dem HOMO-5, welches auf dem Dipyrrin, Phenylpyrazol und Phenylring lokalisiert ist. Des Weiteren aus dem HOMO-6 (17%) und HOMO-4 (11%). Beide besitzen Elektronendichte sowohl auf dem Metall als auch auf beiden Liganden.

Bei der Anregung in den S_{16} sind zwei Übergänge beteiligt. Mit einem größeren Anteil ist der Übergang vom HOMO ins LUMO+1 (32%) beteiligt. Dabei handelt es sich um einen LLCT vom Dipyrrin auf das Phenylpyrazol. Zum anderen wieder ein MLCT aus dem HOMO-1 ins LUMO+1.

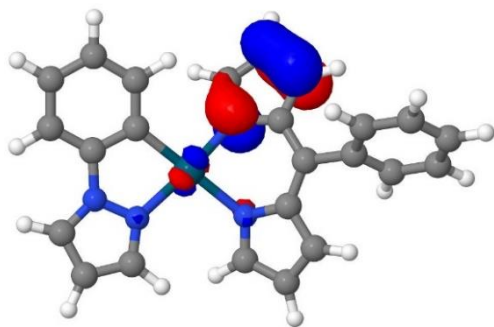


Abbildung 13: HOMO-2 an der S_0 -Geometrie von Struktur 4

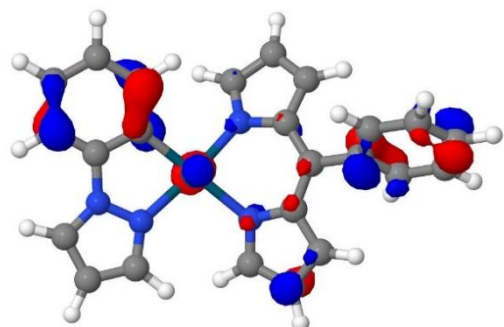


Abbildung 14: HOMO-4 an der S_0 -Geometrie von Struktur 4

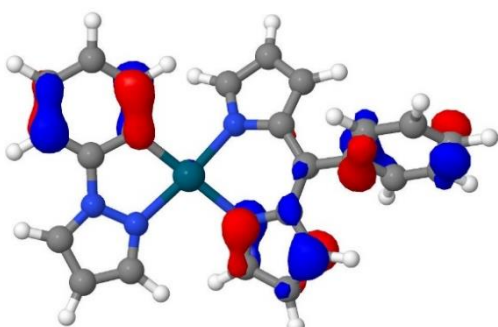


Abbildung 15: HOMO-5 an der S_0 -Geometrie von Struktur 4

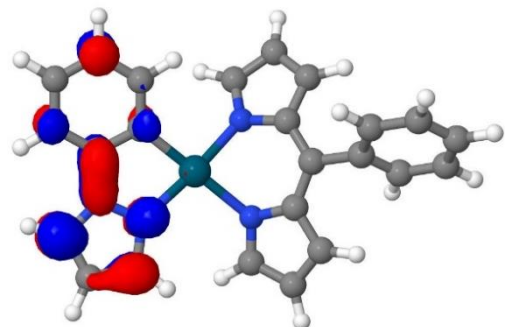


Abbildung 16: LUMO+1 an der S_0 -Geometrie von Struktur 4

Vergleich der berechneten Absorptionsspektren:

Für die Vergleichbarkeit der Spektren wurde der größte Peak willkürlich mit einer Intensität von 1 festgelegt.

Beim Vergleich der vier Absorptionsspektren fällt auf, dass sich vor allem die Form des Spektrums von Struktur 2 von den anderen unterscheidet.

Im Bereich zwischen 17000 und 21000 cm^{-1} sind sich alle Spektren noch sehr ähnlich, lediglich das Maximum ist leicht verschoben. Bei den Strukturen 1,3,4 fällt die Kurve dann schnell in ein Minimum ab. Dies wird bei Struktur 2 durch eine Absorption, vom S2 und S3, im Bereich von ca. 21000 bis 22000 cm^{-1} verhindert.

Anschließend liegt bei den Strukturen 1,3 und 4 dann ein breites Maximum zwischen 23500 und 26000 cm^{-1} vor.

Das dritte Maximum unterscheidet sich bei allen Strukturen sowohl in der relativen Intensität, von $0,5$ bis $0,8$, als auch in der Verschiebung, zwischen 31000 cm^{-1} und 34000 cm^{-1} . Dabei absorbiert Struktur 2 dort am frühesten und am stärksten, die Form aber bleibt bei allen Strukturen gleich.

Vergleich mit dem Experiment:

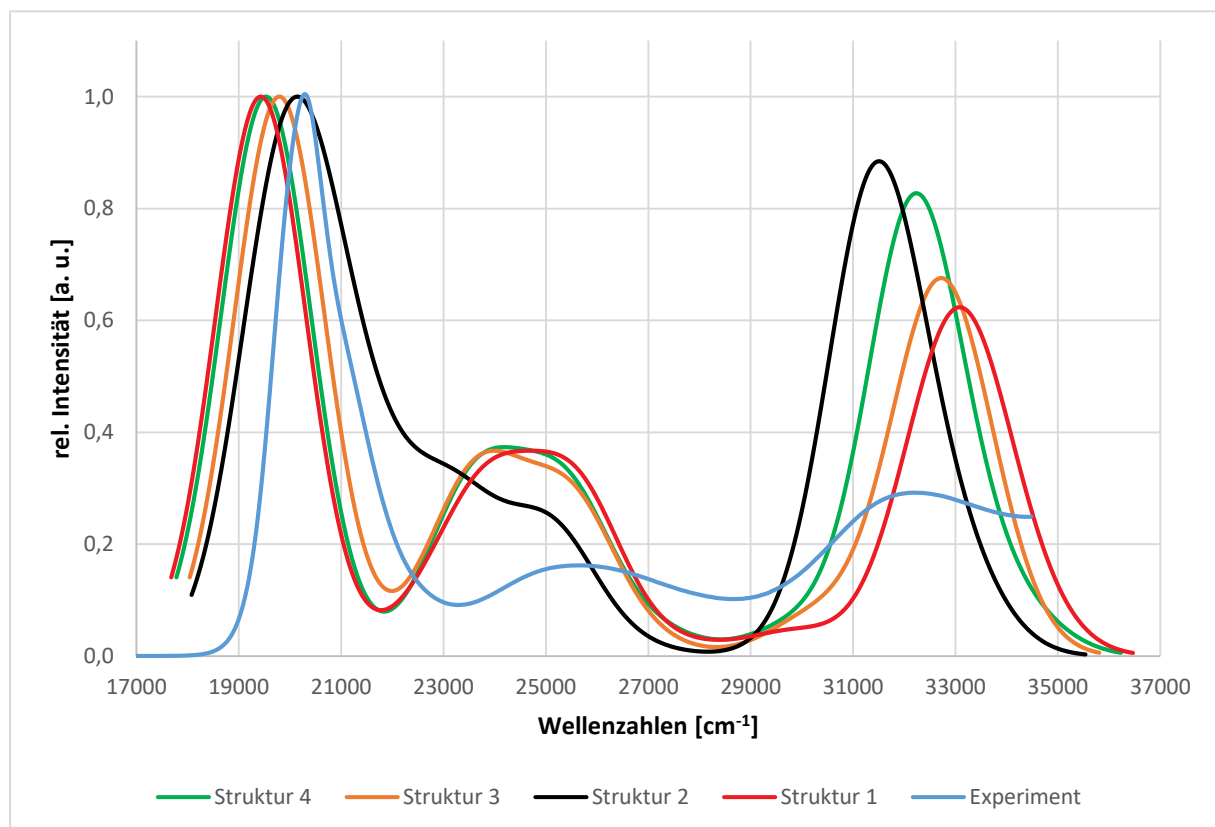


Abbildung 17: Absorptionsspektrum der vier Strukturen sowie die experimentellen Daten

Beim Vergleich mit dem Experiment ist zu erkennen, dass die Form der berechneten Spektren sehr gut mit dem Experiment übereinstimmen, nur Struktur 2 zeigt zwischen 22000 und 25000 cm^{-1} deutliche Unterschiede.

Allerdings stimmt die Intensität der Peaks nicht überein, dabei wird die höchste Absorption einer Intensität von 1 gleichgesetzt. Vor allem der Peak zwischen 31000 und 34000 cm^{-1} ist bei allen Strukturen höher als im Experiment. So liegt die relative Intensität im Experiment dort bei etwa 0,3, während die berechneten Spektren eine relative Intensität von etwa 0,6 bis 0,9 aufweisen. Auch der Peak zwischen 23500 und 26000 cm^{-1} ist bei den berechneten Spektren um etwa das Doppelte der Intensität höher.

Die berechneten Spektren fallen am Ende, bei etwa 35000 cm^{-1} , schnell auf 0 ab, da nur 20 angeregte Wurzeln berechnet wurden.

4.3 S1-Geometrie

Ausgehend von den vier Grundzustandsgeometrien wurden drei S1 Minima gefunden, da bei Struktur 1 und Struktur 4 das gleiche Minimum gefunden wurde. Die Struktur dieses Minimums unterscheidet sich, aufgrund der sehr starken Knickung des Dipyrrin-Liganden, sehr stark von den Grundzustandsgeometrien. Außerdem ist der Phenylring um fast 90° gegenüber der Phenylpyrazol-Ligandebene nach unten verbogen, wie man in Abbildung 20 erkennen kann.

Wenn man die Geometrieänderung zwischen Grundzustands- und S1-Geometrie für die Strukturen 2 und 3 betrachtet, fällt auf, dass sich hier vor allem die Bindungslängen innerhalb des Dipyrrin-Liganden verändern. Aber auch der Bindungsabstand zwischen den Stickstoffatomen und dem Palladium ändert sich. Dies lässt sich anhand der $d-\pi^*$ Anregung erklären, die den S1-Zustand zum größten Teil charakterisiert. An der S0-Geometrie war dieser noch ein LC-Zustand. Da das d-Orbital auf dem Palladium eine abstoßende Wirkung auf die Orbitale der Liganden hat und sich die Elektronendichte des d-Orbitals durch die Anregung verringert, verkürzen sich die Bindungen zum Palladium. Wie oben erwähnt, verändern sich auch die Bindungen innerhalb des Dipyrrin-Liganden. Dies hängt mit einer Beimischung einer lokalen $\pi-\pi^*$ Anregung zusammen. Bei dieser Anregung wird Elektronendichte aus bindenden π -Orbitalen in antibindende π -Orbitale verschoben, wodurch die meisten Bindungen schwächer und somit länger werden.

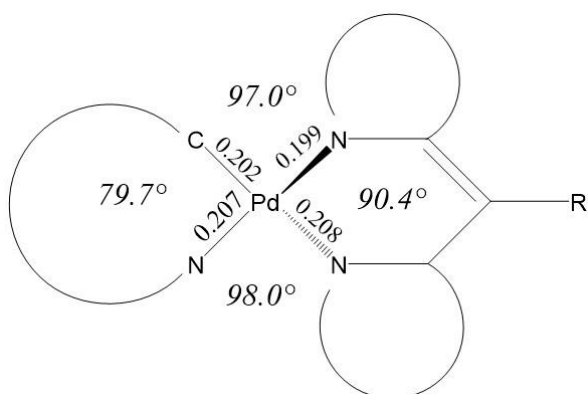


Abbildung 18: Schematische Darstellung der S1-Geometrie von Struktur 2

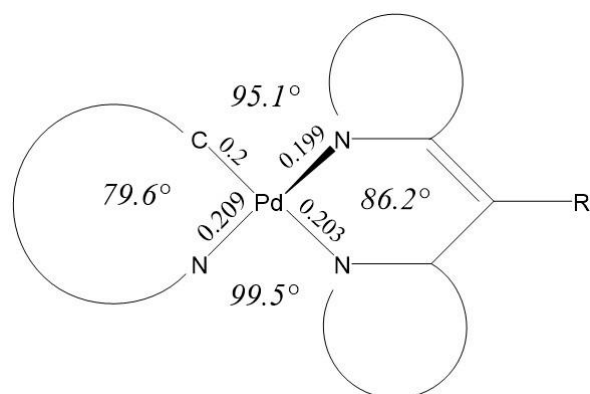
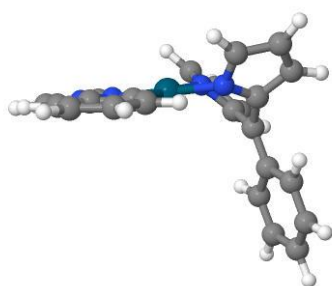


Abbildung 19: Schematische Darstellung der S1-Geometrie von Struktur 3



Jmol

Abbildung 20: S1-Geometrie von Struktur 1 und 4

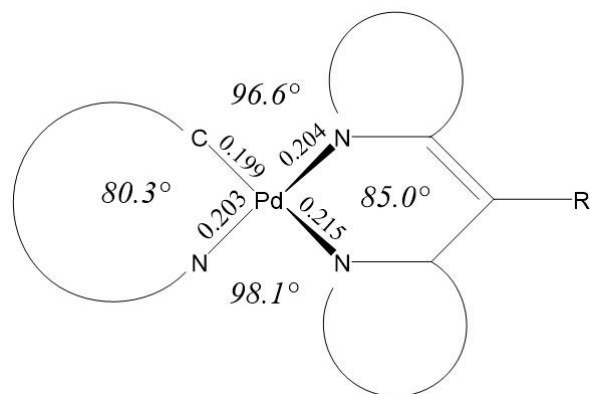


Abbildung 21: Schematische Darstellung der S1-Geometrie von Struktur 1 und 4

4.4 S1-MRCI

Der Energieunterschied zwischen der Grundzustandsenergie an der S1-Geometrie und der Grundzustandsgeometrie beträgt bei Struktur 3 0.55 eV. Ähnlich ist der Wert für Struktur 2, dort liegt er bei 0.58 eV. Bei Struktur 4 ist der Wert mit 1.62 eV deutlich größer, was sich auf die deutlich größere Geometrieänderung zurückführen lässt. Der Energieunterschied zwischen den S1-Zuständen an der S1-Geometrie ist für Struktur 3 und 4 mit 0.03 eV sehr gering. Die S1-Zustände von Struktur 3 und 4 haben einen energetischen Abstand von 0.47 eV.

Anhand der Abbildung 24 kann man erkennen, dass sowohl die LC-Zustände als auch die MC-Zustände an der S1-Geometrie von Struktur 2 energetisch angehoben werden. Dafür werden die MLCT-Zustände abgesenkt und sowohl die ersten beiden Singulett-Zustände, die sehr nah aneinander liegen, als auch die Triplett-Zustände werden hauptsächlich MLCT-Zustände. Dabei hat an dem S1 und T1-Zustand die HOMO nach LUMO Anregung den größten Anteil und das HOMO (Abb. 22) weist signifikante Unterschiede zu dem an der S0-Geometrie auf.

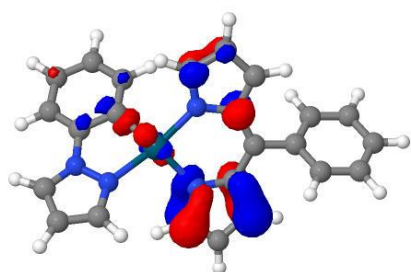
Bei Struktur 3 ist der S1-Zustand zur Hälfte durch einen MLCT-Übergang vom HOMO-1 zum LUMO charakterisiert. Einen weiteren Anteil hat der Übergang vom HOMO-2 ins LUMO, welcher LC-Charakter besitzt. Des Weiteren entspricht dieser Zustand dem S4 am Grundzustand.

Der LC-Zustand, mit der Anregung vom HOMO ins LUMO, der an der Grundzustandsgeometrie der S1 war, entspricht hier dem S2-Zustand.

Darüber hinaus sind auch andere MLCT-Zustände an der S1-Geometrie gegenüber dem Grundzustand abgesenkt. So ist zum Beispiel der S6 an der Grundzustandsgeometrie der S3 an der S1-Geometrie. Das heißt allerdings auch, dass die niedrigen MLCT-Zustände an der Grundzustandsgeometrie angehoben werden.

Wenn die Triplett-Zustände an der S1-Geometrie betrachtet werden fällt auf, dass wie schon bei der S0-Geometrie die ersten beiden Triplets energetisch unterhalb des S1 liegen. Eine weitere Ähnlichkeit besteht darin, dass an beiden Geometrien der T1 ein LC-Zustand mit HOMO nach LUMO Anregung ist. Aber auch bei den Triplett-Zuständen stimmen die anderen oberen Zustände an den beiden Geometrien nicht überein. An der gefundenen S1-Geometrie von Struktur 4 entspricht der S1-Zustand dem S1-Zustand an der S0-Geometrie, was heißt es handelt sich um einen LC-Zustand mit einer HOMO zu LUMO Anregung. Aber auch hier sind die oberen MLCT-Zustände gegenüber der S0-Geometrie abgesenkt, so gleicht zum Beispiel der S2 an der S1-Geometrie dem S4 an der S0-Geometrie.

Allerdings liegt der S1-Zustand an der S1-Geometrie der Strukturen 1 und 4 nur 0,42 eV über dem Grundzustand an dieser Geometrie, das heißt in der Realität würde beim Erreichen dieses S1-Zustandes die Energie ausreichen, um strahlungslos in den Grundzustand über zu gehen.



Jmol

Abbildung 22: HOMO an der S1-Geometrie von Struktur 2

Im Folgenden sind Übersichtsbilder über die Lage der Zustände an den verschiedenen Geometrien von allen vier Strukturen zu sehen. Dabei wurde die adiabatische Energie, also die Differenz zum S0 an der S0-Geometrie, betrachtet.

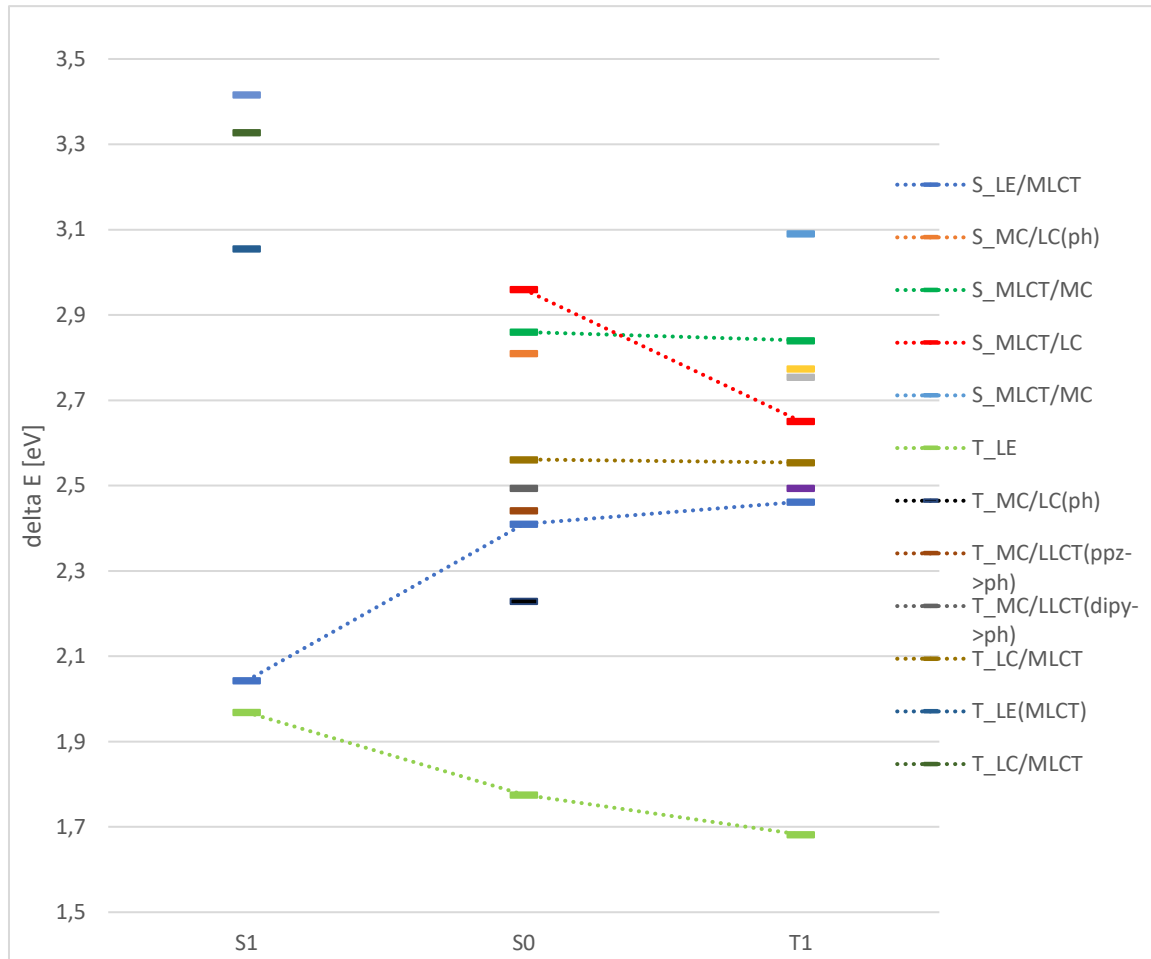


Abbildung 23: Übersicht über die Lage der Zustände an den unterschiedlichen Geometrien von Struktur 1

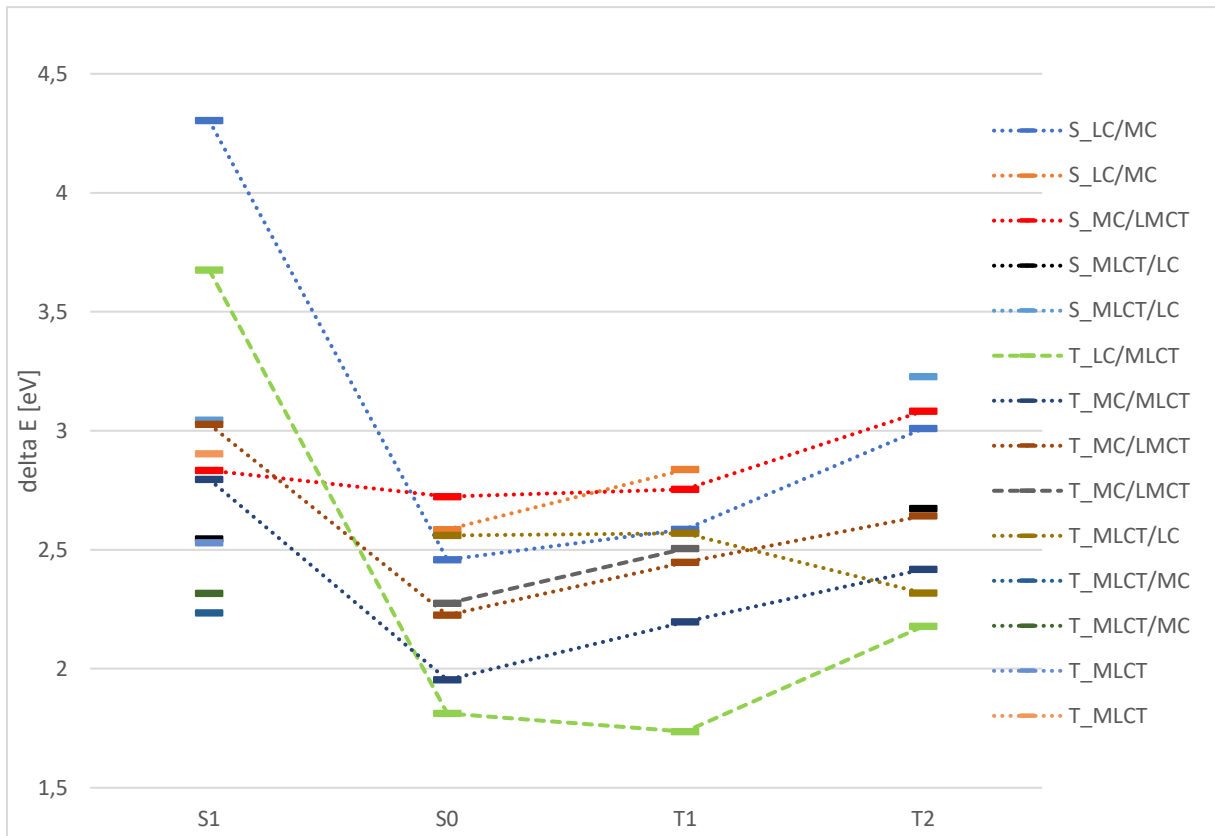


Abbildung 24: Übersicht über die Lage der Zustände an den unterschiedlichen Geometrien von Struktur 2

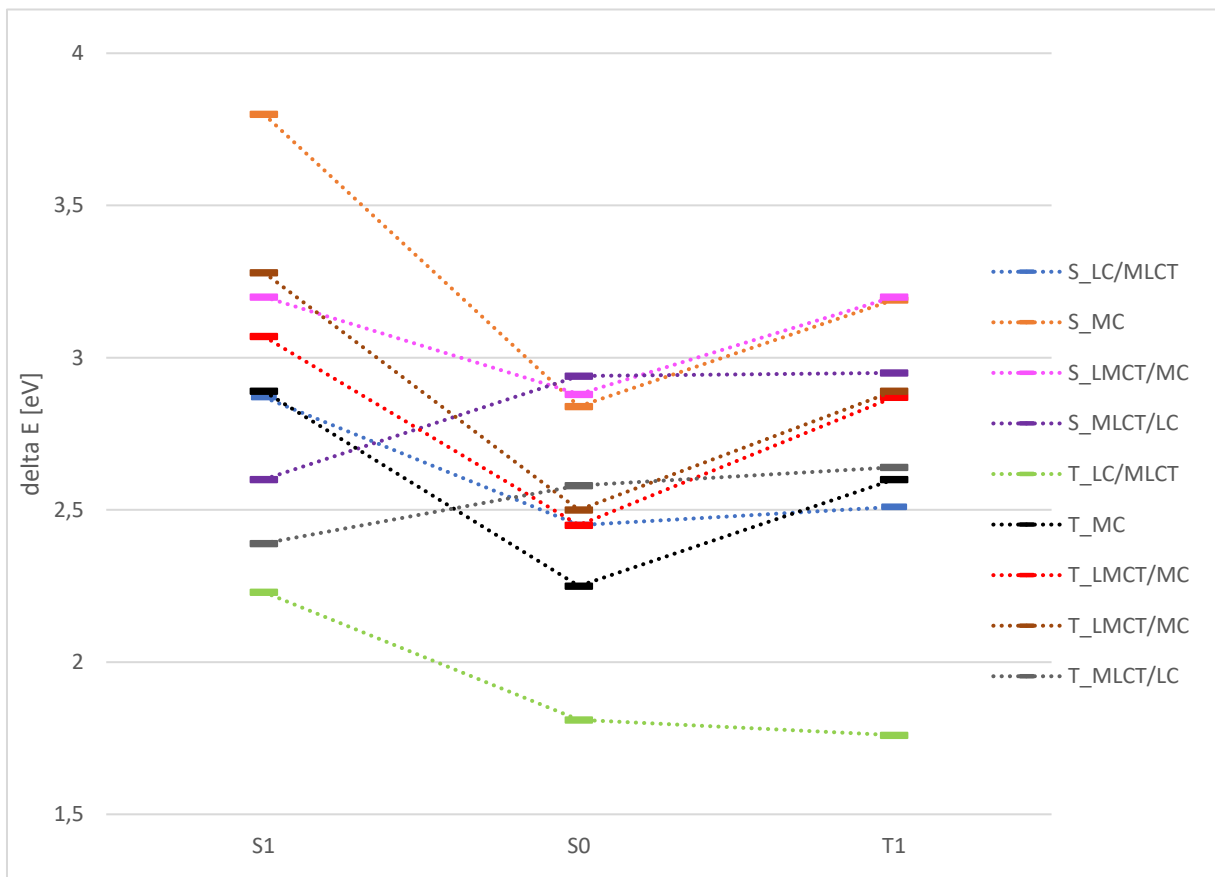


Abbildung 25: Übersicht über die Lage der Zustände an den unterschiedlichen Geometrien von Struktur 3

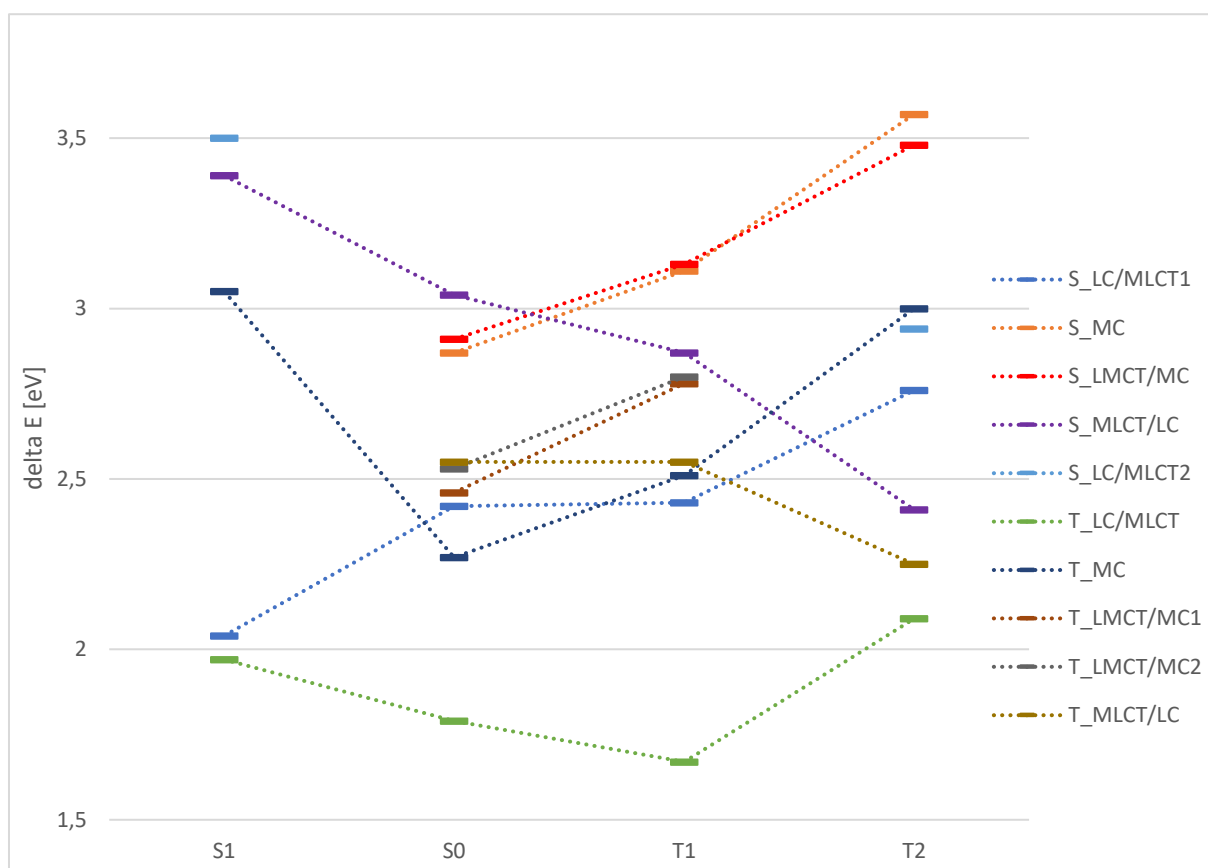


Abbildung 26: Übersicht über die Lage der Zustände an den unterschiedlichen Geometrien von Struktur 4

4.5 T1-Geometrien

Für jede Grundzustandsgeometrie wurde auch eine T1-Geometrie gefunden, wobei sich die T1-Strukturen von 3 und 4 so ähnlich sind das man annehmen kann, dass es sich um die selbe Geometrie handelt. Auch die T1-Geometrie von Struktur 1 ist dieser ähnlich, die Diederwinkel der Liganden weisen hier jedoch deutliche Unterschiede auf.

Wenn die T1-Geometrien aller Strukturen mit den Grundzustandsgeometrien verglichen werden, fällt auf, dass sich vor allem die Bindungslänge auf dem Dipyrrin-Liganden verändern, was mit der Art der Anregung des T1-Zustandes zusammenhängt, da diese an allen vier Strukturen eine π - π^* Anregung zeigt. Da in ein π^* -Orbital auf dem Dipyrrin-Liganden angeregt wird, werden die Bindungen dort schwächer und somit länger.

Außerdem wird bei allen T1-Strukturen der Winkel zwischen den Stickstoffatomen, des Dipyrrin-Liganden und dem Palladium kleiner. Dies hängt ebenfalls mit der π - π^* Anregung und der damit verbunden Geometrieänderung auf dem Dipyrrin-Liganden zusammen.

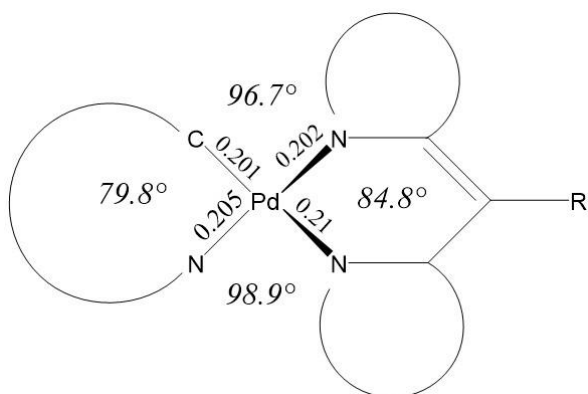


Abbildung 27: Schematische Darstellung der T1-Geometrie von Struktur 1

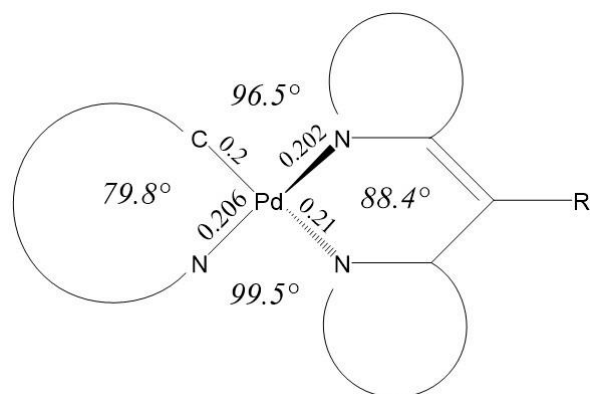


Abbildung 28: Schematische Darstellung der T1-Geometrie von Struktur 2

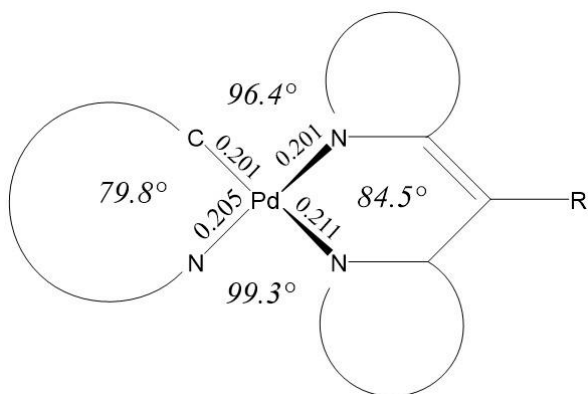


Abbildung 29: Schematische Darstellung der T1-Geometrie von Struktur 3 und 4

4.6 T1-MRCI

Wie in Abbildung 23 zu erkennen sind die Ergebnisse für Struktur 1 der T1-MRCI für den S1- und T1-Zustand sehr ähnlich. Beide sind an beiden Geometrien LC-Zustände, wobei der T1 energetisch leicht abgesenkt und der S1 leicht angehoben wird. Außerdem sind beide zum größten Teil durch die HOMO nach LUMO Anregung definiert. So wie an der S0-Geometrie auch ist der T2-Zustand hier MC, allerdings sind hier andere Orbitale beteiligt, sodass es sich um einen anderen Zustand handelt. Dieser MC-Zustand liegt im Gegensatz zu der S0-Geometrie auch oberhalb des ersten Singulett-Zustandes. Des Weiteren auffällig ist, dass einige MLCT-Zustände wie z.B. der S4 an der S0-Geometrie energetisch abgesenkt werden.

Ähnlich Ergebnisse liefert auch das T1-MRCI für die Struktur 2. Das heißt der erste Triplett wird energetisch leicht abgesenkt und die darüber liegenden MC-Zustände werden angehoben.

Dadurch, dass auch der S1-Zustand angehoben wird, kommt allerdings noch ein Triplett-Zustand unter diesen. Dabei liegen der S1 und der T4, der zum größten Teil MLCT-Charakter hat, sehr nahe beieinander.

Da für die Strukturen 3 und 4 die gleiche T1-Geometrie gefunden wurde und die MRCI-Rechnungen an den Grundzuständen ähnliche Ergebnisse liefert, wird das T1-MRCI nur für Struktur 3 beschrieben.

Sowohl an der S0-Geometrie als auch an der T1-Geometrie ist der S1 ein LC-Zustand, der durch die HOMO nach LUMO Anregung definiert ist. Allerdings sind die weiteren Singulett-Zustände in der Reihenfolge vertauscht, so ist etwa der S2 an der S0-Geometrie der S4 an der T1-Geometrie.

Bei den Triplets sind die ersten beiden Zustände, sowohl der T1-LC als auch T2-MLCT, durch die gleiche Orbitale wie an der S0-Geometrie beschrieben. Die Zustände die darüber liegen sind jedoch wieder vertauscht.

Die energetische Reihenfolge der Zustände an der S0-Geometrie und der T1-Geometrie ist ebenfalls unterschiedlich. So liegt zum Beispiel an der T1-Geometrie nur ein Triplett unterhalb des S1, während es an der S0-Geometrie 2 Triplett-Zustände sind. Außerdem liegt der T1-Zustand an der für ihn optimierten Struktur um 0.33 eV niedriger als an der S0-Geometrie.

4.7 Emissionsspektrum

Die Emission des Phenylpyrazolphenyldipyrin-Pd(II)-Komplexes erfolgt bei 77K als Phosphoreszenz, das heißt aus dem untersten Triplett-Zustand.

Bei 77K sind zwei deutliche Maxima im experimentellen Emissionsspektrum zu erkennen, diese liegen bei etwa 14600 und 13500 cm^{-1} . Bei Raumtemperatur kommt zu diesen beiden ein sehr hoher Peak bei etwa 18900 cm^{-1} hinzu.

Emissionsspektrum bei 77 K:

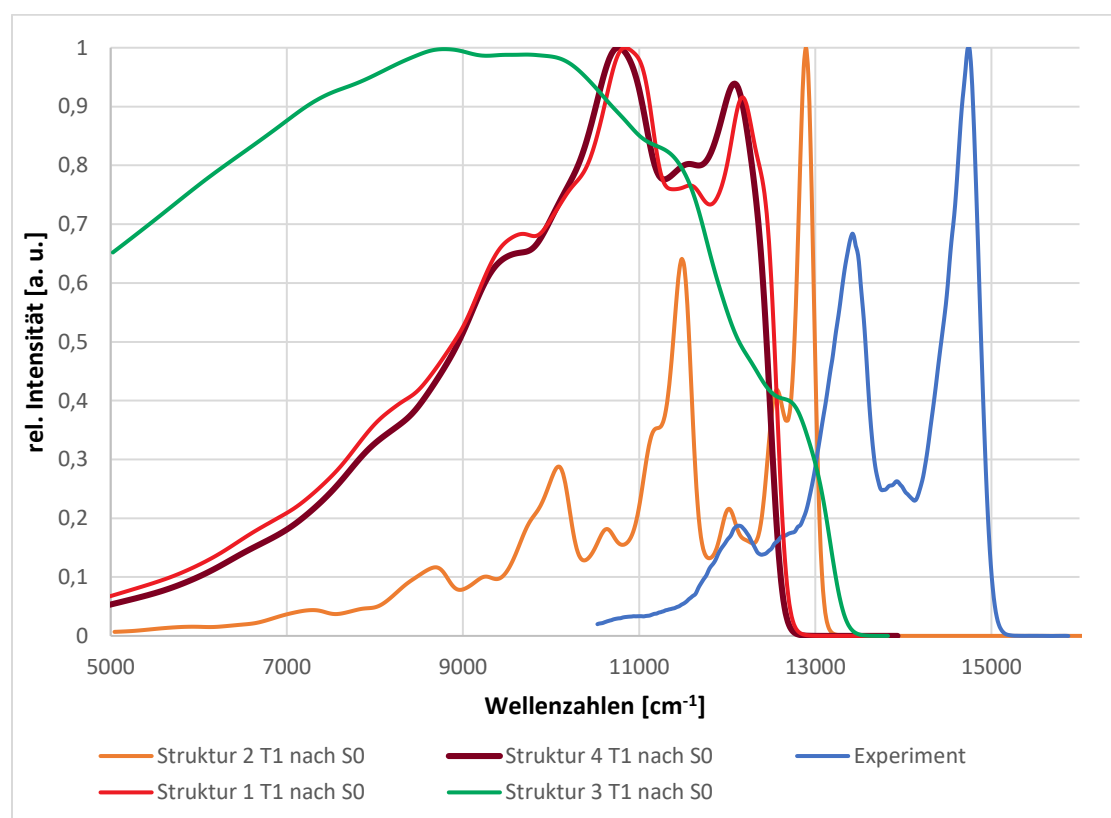


Abbildung 30: Berechnete Emissionsspektren bei 77K für alle vier Strukturen, sowie das experimentelle Spektrum

Das mehrere Peaks im Emissionsspektrum zu beobachten sind, liegt vermutlich an einer Schwingungsprogression. Dafür spricht zum, dass die Peaks im Experiment nahezu alle den gleichen Abstand untereinander haben. Bei den berechneten Spektren ist dies auch der Fall, hängt dort aber mit dem Modell des harmonischen Oszillators zusammen.

Die Berechnungen zeigen Schwingungen mit hohem Displacement bei ungefähr 1375 und 1450 cm^{-1} , was gut zu dem Abstand von ca. 1400 cm^{-1} der Peaks passt. Beide Schwingungen sind auf dem Dipyrrin-Liganden lokalisiert.

Die größte Ähnlichkeit mit dem Experiment, hat das Emissionsspektrum von Struktur 2, welches allerdings um etwa 1000 cm^{-1} verschoben ist. Die Emissionsspektren von Struktur 1 und 4 sind sich untereinander, sowohl von der Form her als auch von den Wellenzahlen, sehr ähnlich. Die Spektren stimmen mit dem Experiment aber kaum überein, z.B. ist das Tal zwischen den beiden Peaks nicht so ausgeprägt wie im Experiment. Das Spektrum von Struktur 3 ist ein einziger sehr breiter Peak der bei negativen Wellenzahlen anfängt und bei etwa 13200 cm^{-1} aufhört. Dieses Verhalten hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass die Geometrieänderung zwischen dem T1 und S0 recht groß, vor allem die Drehung des Phenylringes, ist und aus diesem Grund das VIBES-Programm Probleme bei der Berechnung hat. Aufgrund dessen, dass für die Strukturen 3 und 4 die gleiche T1-Geometrie gefunden wurde, lässt sich vermuten, dass das Spektrum von Struktur 3 wie das von Struktur 4 aussehen würde.

Emissionsspektrum bei 298 K:

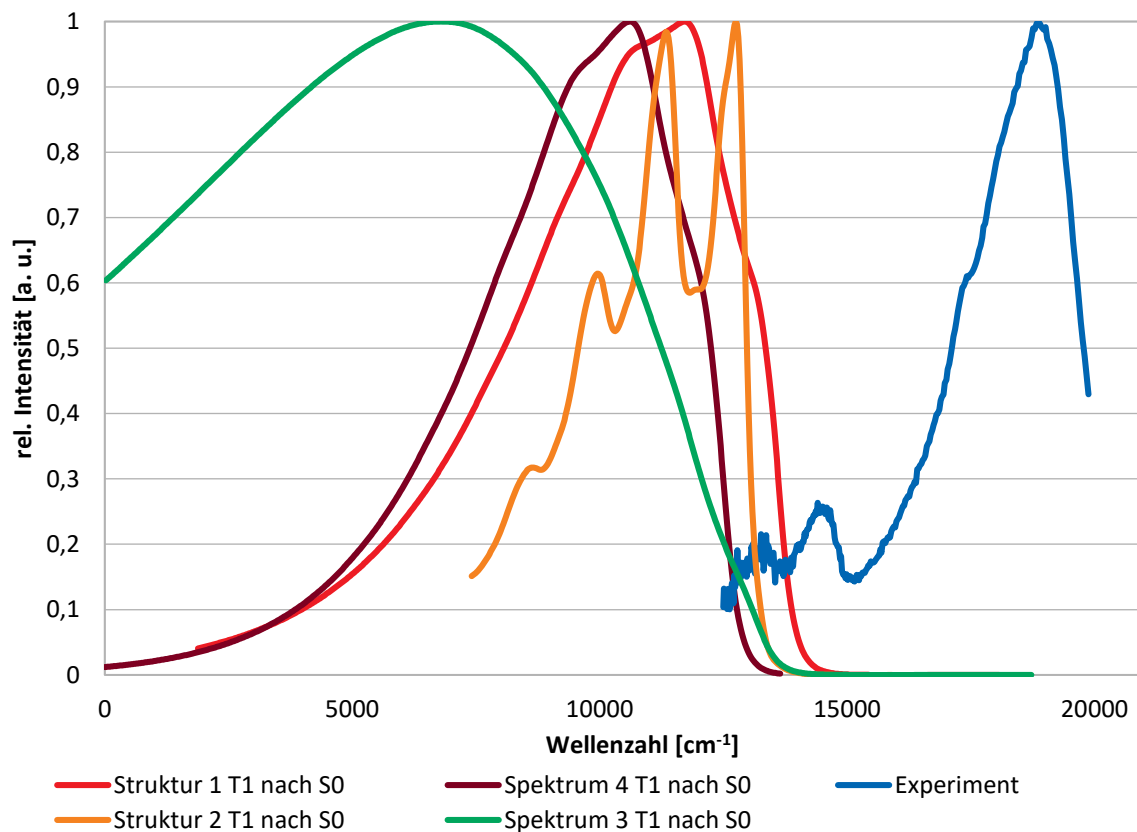


Abbildung 31: Berechnete Emissionsspektren bei 298K für alle Strukturen, sowie das experimentelle Spektrum

Das experimentelle Spektrum bei Raumtemperatur zeigt eine signifikante Änderung gegenüber dem bei 77K auf. Zwar sind die beiden Peaks bei 14600 und 13500 cm^{-1} immer noch im Ansatz zu erkennen, bei ungefähr 18900 cm^{-1} ist jedoch ein deutlich intensiverer Peak erkennbar. Auch die berechneten Spektren verändern sich. Bei den Strukturen 1 und 4 ist jetzt nur noch ein breiter Peak zu erkennen und beide Spektren sind jetzt untereinander um etwa 1000 cm^{-1} verschoben. Auch das Spektrum von Struktur 2 verändert sich, hier ändert sich allerdings nur das Intensitätsverhältnis der beiden größten Peaks, sie sind jetzt in etwa gleich hoch.

Das Spektrum von Struktur 3 verändert sich kaum und bleibt schon wie bei 77K ein sehr breiter Peak.

Da der zweite Peak des experimentellen Spektrums bei 298K durch die S1- oder T1-Emission nicht erklärt werden konnte, wurde eine T2-Geometrie gesucht, die im folgenden beschrieben wird

4.8 T2-Geometrie

Eine T2-Geometrie wurde ausgehend von Struktur 2 und von Struktur 4 gefunden.

Die Änderung der Geometrieparameter der T2-Geometrie ist sehr ähnlich zu der an der S1-Geometrie, da beide sowohl durch eine $d-\pi^*$ Anregung, was zu einer Bindungsverkürzung zum Palladium führt, als auch eine $\pi-\pi^*$ Anregung auf dem Dipyrrin-Liganden charakterisiert sind.

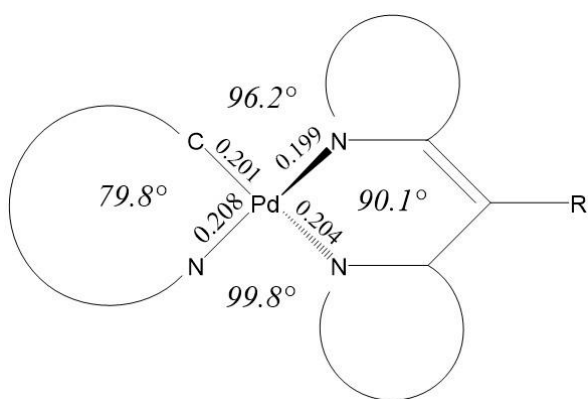


Abbildung 32: Schematische Darstellung der T2-Geometrie von Struktur 2

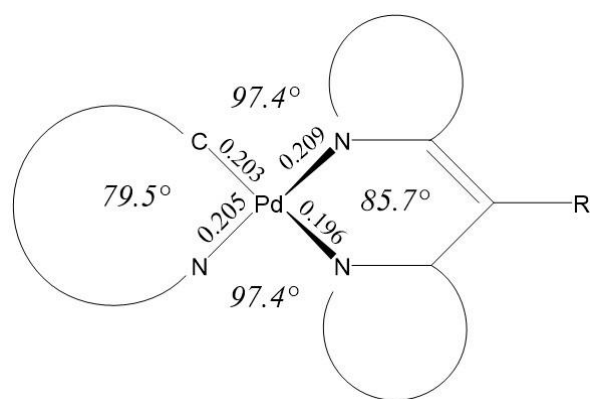


Abbildung 33: Schematische Darstellung der T2-Geometrie von Struktur 4

4.9 T2-MRCI

An der T2-Geometrie von Struktur 2 ist der S1-Zustand ein MLCT-Zustand, der durch die HOMO-1 nach LUMO Anregung definiert ist. Der S1 an der S0-Geometrie, der durch die HOMO nach LUMO Anregung zum größten Teil LC-Charakter hat, ist hier der S2. Der T1 bleibt wie an der S0-Geometrie ein LC-Zustand wird allerdings energetisch angehoben. Dafür verändert sich der T2. Dieser ist nicht mehr wie an der S0-Geometrie ein MC-Zustand sondern tauscht mit einem MLCT-Zustand, der hauptsächlich durch die HOMO-1 nach LUMO Anregung charakterisiert ist.

Die T2-MRCI Rechnung zeigt, dass es sich bei der optimierten T2-Geometrie von Struktur 4 um einen MLCT-Zustand handelt. An dieser Struktur ist der S1 ein Gemisch aus MLCT und LC. Der MLCT-Charakter wird durch die Anregung von HOMO-1 nach LUMO mit einem Anteil von 42% beigesteuert. Der LC-Charakter wird durch die HOMO nach LUMO Anregung mit einem Anteil von 23% beigesteuert.

Auch der S2 wird hauptsächlich durch diese beiden Anregungen charakterisiert, allerdings sind hier die Anteile des MLCT etwas kleiner und die des LC größer. Der erste Zustand, der zum größten Teil durch LC-Anregung bestimmt ist, ist der S3. Dort hat die HOMO nach LUMO Anregung mit 30% den größten Anteil.

Beim T1-Zustand ist die Anregung mit dem größten Anteil von 71%, die von HOMO nach LUMO. Dieser Zustand ist also ein LC-Zustand, mit einem geringen Anteil von MLCT Charakter. Beim T2 sind die gleichen Orbitale wie beim T1 beteiligt, allerdings ist hier der MLCT-Charakter, durch die HOMO-1 nach LUMO Anregung deutlich ausgeprägter.

An dieser Struktur liegen die ersten beiden Triplett-Zustände unterhalb des ersten Singulett-Zustandes.

In Tabelle 2 ist eine Übersicht über die vertikalen Anregungsenergien an den unterschiedlichen Geometrien der vier Strukturen.

Tabelle 2: Übersicht über die vertikalen Anregungsenergien der unterschiedlichen Geometrien an der vier Strukturen

Geometrie	Zustand	Vertikale Anregungsenergie in eV			
		Struktur 1	Struktur 2	Struktur 3	Struktur 4
S1-Geometrie	S1	0.42	1.89	2.06	0.42
	T1	0.35	1.58	1.68	0.35
	T2	1.44	1.67	1.85	1.44
T1-Geometrie	S1	2.27	2.41	2.23	2.23
	T1	1.48	1.56	1.48	1.48
	T2	2.30	2.03	2.32	2.32
T2-Geometrie	S1		2.09		2.03
	T1		1.75		1.72
	T2		1.89		1.87

5. Diskussion und Fazit

Ziel dieser Arbeit war es mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen das Absorptions- und Emissionsverhalten des Phenylpyrazolphenyldipyririn-Pd(II)-Komplexes zu erklären. Besonders die Emission bei Raumtemperatur sollte dabei untersucht und erklärt werden. Im Verlauf der Arbeit wurden 4 verschiedene Konformere für diesen Komplex gefunden, allerdings kann ausgeschlossen werden, dass ein T1-Zustand dieser für den zweiten Peak im Emissionsspektrum verantwortlich ist, da die Energie der Konformere sehr nahe beieinander liegt. Für zwei dieser Strukturen sind Singulett-Zustände optimiert wurden, die zum großen Teil MLCT-Charakter haben. Für die andern beiden wurde ein LC-Singulett optimiert, wobei dieser aufgrund der niedrigen Energiedifferenz mit dem Grundzustand nicht stabil sein wird und strahlungslos in den Grundzustand übergehen wird. Auch die anderen beiden Singuletts können aufgrund der zu niedrigen Emissionsenergie, wie an Tabelle 2 erkenntlich ist, nicht für den fraglichen Peak verantwortlich seien.

Ausgehend von den vier Grundzustandsgeometrien wurde jeweils ein LC-Triplett-Zustand optimiert, welcher, wie die Frank-Codon-Spektren zeigen, für die Emission bei niedriger Energie verantwortlich ist. Des Weiteren wurden für zwei der Grundzustandsgeometrien T2-Zustände optimiert, diese waren nicht wie an der S0-Geometrie MC-Zustände, sondern haben hauptsächlich MLCT-Charakter. Es konnte ebenfalls ausgeschlossen werden, dass diese Zustände für die zweite Emission verantwortlich sind. Da auch hier die Emissionsenergie, wie sie in Tabelle 2 aufgeführt ist, zu niedrig ist.

Somit war es während dieser Arbeit nicht möglich, eine Erklärung für das ungewöhnliche Temperaturverhalten zu finden. Der sehr ähnliche Pt(II)-Komplex weist diese Verhalten nicht auf, wie die experimentellen Daten zeigen. Zeitgleich zu dieser Arbeit wurde der Pt(II)-Komplex von Jeremy Kaminski^[29] im Rahmen einer Bachelorarbeit quantenchemisch untersucht. Beim Vergleich der beiden Komplexe fällt auf, dass der Pd(II)-Komplex eine deutlich größere Zustandsdichte in der Nähe des ersten Singulett-Zustandes aufweist. Darunter befinden sich auch Metall zentrierte Triplett-Zustände.

Einen ähnlichen Fall haben schon D. Escudero und W. Thiel^[30] untersucht. Sie hatten ebenfalls sehr viele nahe beieinander liegende Triplett-Zustände, die teilweise sehr nahe am S1 lagen. Dies deutet auf eine hohe Spin-Bahn-Kopplung hin. Sie hatten ebenfalls die Vermutung, dass bei ihnen eine Emission aus verschiedenen angeregten Zuständen erfolgt. Auch andere Arbeitsgruppen wie z.B. die von Prof. Chou^[31] beschreiben eine temperaturabhängige

Phosphoreszenz aus zwei verschiedenen Zuständen. Dabei reicht die Energie bei hohen Temperaturen aus, um über Schwingungsrelaxationen weitere Triplett-Zustände zu populieren, bei niedrigeren Temperaturen reicht dann die Energie nicht mehr aus, um die Barriere zu überwinden.

Als Fazit lässt sich sagen, dass weitere Berechnungen, z.B. Optimierungen von weiteren Triplett-Zuständen, nötig sind, um eine genaue Aussage über die Herkunft der zweiten Emission zu treffen. Dieser hier bearbeitete Komplex wird derzeit in der Arbeitsgruppe weiter quantenchemisch untersucht, um die Photophysik dieses Pd(II)-Komplexes zu erklären.

6. Literaturverzeichnis

- [1] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* 2010, 110, 6595–666
- [2] P. Würfel; *Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2005.
- [3] B. W. Smucker, J. M. Hudson, M. A. Omary, K. R. Dunbar; *Inorg. Chem* 2003, 42, 4714-4723
- [4] W. Kaim, S. Erst, S. Kohlmann; *Chemie in unserer Zeit*, 1987, 21, 50-58
- [5] J. Reinhold; *Quantenchemie der Moleküle*, Leipzig: Springer Spektrum, 2013
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 1964, 136, 864
- [7] Á. Nagy, *Physics Report*, 1998, 298, 1-79
- [8] Jones und Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.*, 61, 3, 689-746
- [9] Gross und Dreizler, *Density Functional Theory*, Springer-Verlag: Berlin, Germany, 1990
- [10] D. Rappoport, F. Furche; *Nachrichten aus der Chemie*, 2009, 57, 305-311
- [11] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 6158
- [12] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 1988, 38, 3098
- [13] Dreuw, Head-Gordon, *Chem. Rev.* 2005, 105, 4009
- [14] M. A. L. Marques, E.K.U. Gross, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2004
- [15] S. Grimme und M. Waletzke, *J. Chem. Phys.*, 1999, 111, 5645
- [16] M. Kleinschmidt, J. Tatchen und C. M. Marian, *J. Chem. Phys.*, 2006, 124, 124101
- [17] C.J. Cramer, *Essentials of computational chemistry: Theories and models*, 2. ed., Wiley, Chichester, 2014.
- [18] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270–283.
- [19] M. D. Hanwell, D.E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G.R. Hutchison; *Journal of Cheminformatics* 2012
- [20] TURBOMOLE V6.3 2011 und V5.10 2008, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>
- [21] A. Schäfer, H. Horn and R. Ahlrichs; *J. Chem. Phys.*, 1992, 97, 2571.
- [22] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs; *Theor. Chem. Acc.*, 1997, 97, 119
- [23] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss; *Theor. Chim. Acta*, 1990, 77, 123
- [24] P. Deglmann, F. Furch, R. Ahlrichs; *Chem. Phys. Letters*, 2002, 362, 511

- [25] J. Neugebauer, M. Reiher, C. Kind, B. A. Hess; *J. Comput. Chem.*, 2002, 23, 895-910
- [26] S.Grimme, M.Waletzke; *J. Chem. Phys.*, 1999, 111, 5645
- [27] M. Etinski, J. Tatchen, C. M. Marian; *J. Chem. Phys.* 134 (2011) 154105
- [28] Christoph Lambert, private Mitteilung (2018)
- [29] Jeremy Kaminski, „Absorption und Emission eines Phenylpyrazolphenyldipyrrin-Pt(II)-Komplexes: Eine quantenchemische Studie“, Heinrich-Heine-Universität, 2018
- [30] D. Escudero, W. Thiel; *Inorg. Chem.* 2014, 53, 11015-11019
- [31] Yeh, Y.-S.; Cheng, Y.-M.; Chou, P.-T.; Lee, G.-H.; Yang, C.-H.; Chi, Y.; Shu, C.-F.; Wang, C.-H.; *ChemPhysChem*, 2006, 7, 2294-2297

7. Anhang

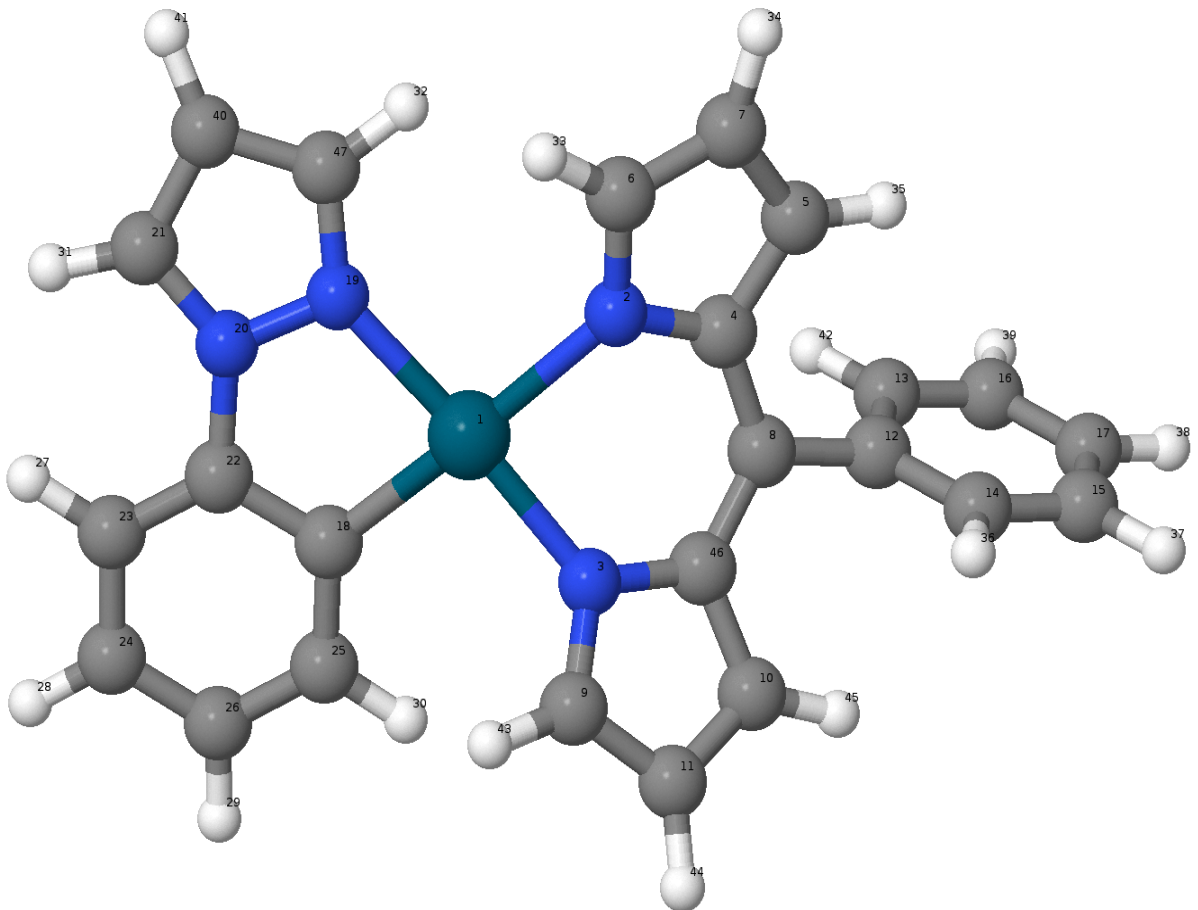


Abbildung 34: Bild einer Struktur mit Nummerierung der Atome

Tabelle 3: Übersicht über die Geometrieparameter von Struktur 1

Atome	Bindungslängen [nm]		
	S0-Geometrie	S1-Geometrie	T1-Geometrie
Pd-N2	0.21	0.215	0.21
Pd-N3	0.202	0.204	0.202
Pd-N19	0.205	0.203	0.205
Pd-C18	0.201	0.199	0.201
N19-N20	0.134	0.134	0.134
N20-C21	0.135	0.135	0.135
N20-C22	0.141	0.141	0.141
N19-C47	0.133	0.133	0.133
N2-C6	0.133	0.134	0.136
N2-C4	0.138	0.139	0.136
N3-C9	0.133	0.133	0.137
N3-C46	0.139	0.137	0.136
C11-C9	0.141	0.144	0.141
C11-C10	0.138	0.137	0.138
C10-C46	0.143	0.143	0.146
C46-C8	0.141	0.148	0.142
C8-C12	0.149	0.142	0.148
C12-C13	0.14	0.142	0.141
C13-C16	0.139	0.139	0.139
C16-C17	0.139	0.14	0.14
C17-C15	0.139	0.14	0.139
C15-C14	0.139	0.139	0.139
C14-C12	0.14	0.142	0.141
C8-C4	0.141	0.143	0.143
C4-C5	0.143	0.141	0.146
C5-C7	0.138	0.14	0.138
C7-C6	0.142	0.141	0.142
C47-C40	0.14	0.14	0.14
C40-C21	0.138	0.138	0.138
C22-C23	0.139	0.139	0.139
C23-C24	0.139	0.139	0.139
C24-C26	0.139	0.139	0.139
C26-C25	0.14	0.14	0.14
C25-C18	0.14	0.14	0.14
C18-C22	0.141	0.141	0.141
Winkel [°]			
N2-Pd-N3	85.8	85	84.8
N3-Pd-C18	96.6	96.6	96.7
C18-Pd-N19	79.7	80.3	79.8
N19-Pd-N2	98	98.1	98.9
Diederwinkel [°]			
N2-N3-C18-N19	-4.5	-1.2	-5.6
C46-C8-C12-C14	-67.7	172.2	-57.8
N19-N20-C22-C18	2.4	-0.3	3
N2-C4-C46-N3	1.9	27.2	1.5

Tabelle 4: Übersicht über die Geometrieparameter von Struktur 2

Atome	Bindungslängen [nm]			
	S0-Geometrie	S1-Geometrie	T1-Geometrie	T2-Geometrie
Pd-N2	0.207	0.207	0.207	0.208
Pd-N3	0.211	0.203	0.21	0.204
Pd-N19	0.202	0.199	0.202	0.199
Pd-C18	0.2	0.2	0.2	0.201
N19-N20	0.134	0.134	0.134	0.134
N20-C21	0.139	0.137	0.135	0.141
N20-C22	0.133	0.138	0.137	0.137
N19-C47	0.139	0.138	0.135	0.138
N2-C6	0.134	0.136	0.138	0.136
N2-C4	0.133	0.133	0.133	0.133
N3-C9	0.141	0.141	0.141	0.141
N3-C46	0.135	0.135	0.135	0.135
C11-C9	0.141	0.139	0.141	0.14
C11-C10	0.138	0.14	0.138	0.14
C10-C46	0.143	0.142	0.146	0.142
C46-C8	0.141	0.142	0.142	0.142
C8-C12	0.149	0.147	0.148	0.148
C12-C13	0.14	0.141	0.141	0.141
C13-C16	0.139	0.139	0.139	0.139
C16-C17	0.139	0.14	0.14	0.14
C17-C15	0.14	0.14	0.14	0.14
C15-C14	0.139	0.139	0.139	0.139
C14-C12	0.14	0.141	0.141	0.141
C8-C4	0.14	0.145	0.142	0.143
C4-C5	0.143	0.14	0.147	0.139
C5-C7	0.138	0.143	0.138	0.145
C7-C6	0.142	0.137	0.141	0.137
C47-C40	0.14	0.14	0.138	0.14
C40-C21	0.138	0.138	0.14	0.138
C22-C23	0.139	0.141	0.141	0.141
C23-C24	0.139	0.139	0.139	0.139
C24-C26	0.139	0.139	0.139	0.139
C26-C25	0.14	0.14	0.139	0.14
C25-C18	0.14	0.14	0.14	0.14
C18-C22	0.141	0.14	0.14	0.14
	Winkel [°]			
N2-Pd-N3	89	90.6	100.3	90.1
N3-Pd-C18	96.5	96.9	79.8	96.2
C18-Pd-N19	79.8	80.1	95.9	99.8
N19-Pd-N2	99.2	99	88.2	79.8
	Diederwinkel [°]			
N2-N3-C18-N19	22.7	33.6	22.1	27.9
C46-C8-C12-C14	122.1	128.2	-54.3	127.9
N19-N20-C22-C18	-9	-6.1	-9.2	-8.2
N2-C4-C46-N3	-8.9	-8.6	-10.4	-11.1

Tabelle 5: Übersicht über die Geometrieparameter von Struktur 3

Atome	Bindungslängen [nm]		
	S0-Geometrie	S1-Geometrie	T1-Geometrie
Pd-N2	0.213	0.203	0.211
Pd-N3	0.201	0.199	0.201
Pd-N19	0.208	0.209	0.205
Pd-C18	0.2	0.2	0.201
N19-N20	0.134	0.134	0.134
N20-C21	0.135	0.135	0.135
N20-C22	0.141	0.141	0.141
N19-C47	0.133	0.133	0.133
N2-C6	0.133	0.138	0.136
N2-C4	0.139	0.139	0.136
N3-C9	0.133	0.135	0.137
N3-C46	0.138	0.138	0.135
C11-C9	0.141	0.14	0.141
C11-C10	0.138	0.14	0.138
C10-C46	0.143	0.142	0.146
C46-C8	0.141	0.142	0.143
C8-C12	0.149	0.146	0.148
C12-C13	0.14	0.141	0.141
C13-C16	0.139	0.139	0.139
C16-C17	0.139	0.14	0.14
C17-C15	0.14	0.14	0.139
C15-C14	0.139	0.139	0.139
C14-C12	0.14	0.141	0.141
C8-C4	0.14	0.146	0.142
C4-C5	0.143	0.138	0.146
C5-C7	0.138	0.145	0.138
C7-C6	0.142	0.137	0.142
C47-C40	0.14	0.14	0.14
C40-C21	0.138	0.138	0.138
C22-C23	0.139	0.139	0.139
C23-C24	0.139	0.139	0.139
C24-C26	0.139	0.14	0.139
C26-C25	0.14	0.139	0.14
C25-C18	0.14	0.14	0.14
C18-C22	0.141	0.141	0.141
Winkel [°]			
N2-Pd-N3	86.6	86.2	84.5
N3-Pd-C18	94.3	95.1	96.4
C18-Pd-N19	79.5	79.6	79.8
N19-Pd-N2	100.6	99.5	99.3
Diederwinkel [°]			
N2-N3-C18-N19	-11.8	-10.9	-4.2
C46-C8-C12-C14	-108.4	127.6	116.5
N19-N20-C22-C18	5.9	1.1	1.9
N2-C4-C46-N3	6.6	7.2	6.9

Tabelle 6: Übersicht über die Geometrieparameter von Struktur 4

Atome	Bindungslängen [nm]			
	S0-Geometrie	S1-Geometrie	T1-Geometrie	T2-Geometrie
Pd-N2	0.212	0.215	0.211	0.196
Pd-N3	0.201	0.204	0.201	0.209
Pd-N19	0.206	0.203	0.205	0.205
Pd-C18	0.201	0.199	0.201	0.203
N19-N20	0.134	0.134	0.134	0.134
N20-C21	0.135	0.135	0.135	0.135
N20-C22	0.141	0.141	0.141	0.141
N19-C47	0.133	0.133	0.133	0.133
N2-C6	0.133	0.134	0.136	0.135
N2-C4	0.139	0.139	0.136	0.138
N3-C9	0.133	0.133	0.137	0.139
N3-C46	0.139	0.137	0.135	0.14
C11-C9	0.141	0.144	0.141	0.136
C11-C10	0.138	0.137	0.138	0.147
C10-C46	0.143	0.143	0.146	0.139
C46-C8	0.141	0.148	0.143	0.143
C8-C12	0.149	0.142	0.148	0.148
C12-C13	0.14	0.142	0.141	0.141
C13-C16	0.139	0.139	0.139	0.139
C16-C17	0.139	0.14	0.14	0.14
C17-C15	0.139	0.14	0.139	0.139
C15-C14	0.139	0.139	0.139	0.139
C14-C12	0.14	0.142	0.141	0.141
C8-C4	0.141	0.143	0.142	0.142
C4-C5	0.143	0.141	0.146	0.142
C5-C7	0.138	0.14	0.138	0.14
C7-C6	0.142	0.141	0.141	0.14
C47-C40	0.14	0.14	0.14	0.14
C40-C21	0.138	0.138	0.138	0.138
C22-C23	0.139	0.139	0.139	0.139
C23-C24	0.139	0.139	0.139	0.139
C24-C26	0.139	0.139	0.139	0.139
C26-C25	0.14	0.14	0.14	0.14
C25-C18	0.14	0.14	0.14	0.14
C18-C22	0.141	0.141	0.141	0.141
	Winkel [°]			
N2-Pd-N3	85.7	85	84.5	85.7
N3-Pd-C18	95.8	96.6	96.3	97.4
C18-Pd-N19	79.7	80.3	79.8	79.5
N19-Pd-N2	99	98.1	99.4	97.4
	Diederwinkel [°]			
N2-N3-C18-N19	-6.2	-1.2	-4.3	-2
C46-C8-C12-C14	-115.6	172.2	-116.9	-119.3
N19-N20-C22-C18	3.1	-0.3	2.1	1
N2-C4-C46-N3	7.2	27.2	6.7	8.7

Tabelle 7: Wichtigste Anregungen für Struktur 1 an S0-Geometrie (Anregungen mit Oszillatorstärke > 0.04)

Zustand	MOs	Art des Überganges	Anteil	f(L)	Übergang [cm ⁻¹]	μ_{el} [D]
S0						2.9
S1	HOMO → LUMO	LC	0.7	0.3468	19428	3.4
S4	HOMO-1 → LUMO HOMO-3 → LUMO	MLCT/LLCT LC	0.24 0.19	0.0814	23906	6.12
S6	HOMO-2 → LUMO	MLCT/LC	0.67	0.0970	25596	5.48
S15	HOMO-1 → LUMO+1 HOMO → LUMO+1	MLCT/LC LLCT	0.37 0.10	0.0463	32322	1.53
T1	HOMO → LUMO	LC	0.88		14317	3.77
T2	HOMO-6 → LUMO+4 HOMO-5 → LUMO+4 HOMO-6 → LUMO+3 HOMO-6 → LUMO+2	MC/LC MC/LC MC/LC MC/LC	0.16 0.14 0.11 0.10		17981	2.86
T3	HOMO-1 → LUMO+4 HOMO-11 → LUMO+4	MC/LLCT MC/LC	0.13 0.10		19692	3.18

Tabelle 8: Wichtigste Anregungen für Struktur 2 an S0-Geometrie (Anregungen mit Oszillatorstärke > 0.04)

Zustand	MOs	Art des Überganges	Anteil	f(L)	Übergang [cm ⁻¹]	μ_{el} [D]
S0						2.98
S1	HOMO → LUMO	LC	0.46	0.2685	19827	3.32
S2	HOMO → LUMO HOMO-6 → LUMO+2	LC MC/LMCT	0.21 0.15	0.1328	20848	2.94
S3	HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-4 → LUMO+2	MC/LMCT MC/LMCT	0.27 0.10	0.0479	21966	3.01
S6	HOMO-1 → LUMO HOMO-3 → LUMO	MLCT/LLCT LC/LLCT	0.46 0.22	0.0843	23256	9.12
S8	HOMO-2 → LUMO	MLCT/LC	0.67	0.0780	25082	7.99
S15	HOMO-5 → LUMO	LLCT	0.58	0.2516	31425	3.26
S16	HOMO-1 → LUMO+1	MLCT/LC	0.48	0.0424	32319	1.01
T1	HOMO → LUMO	LC	0.87		14611	4.34
T2	HOMO-6 → LUMO+2 HOMO-4 → LUMO+2	MC/LMCT MC/LMCT	0.30 0.20		15753	2.82
T3	HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-8 → LUMO+2 HOMO-11 → LUMO+2	MC/LMCT MC/LMCT MC/LMCT	0.28 0.14 0.14		17946	2.61
T4	HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-14 → LUMO+2	MC/LMCT MC/LMCT	0.38 0.10		18345	2.78

Tabelle 9: Wichtigste Anregungen für Struktur 3 an S0-Geometrie (Anregungen mit Oszillatorstärke > 0.04)

Zustand	MOs	Art des Überganges	Anteil	f(L)	Übergang [cm ⁻¹]	μ _{el} [D]
S0						2.91
S1	HOMO → LUMO	LC	0.69	0.369	19791	3.53
S4	HOMO-1 → LUMO HOMO-3 → LUMO	MLCT/LC LC	0.41 0.23	0.101	23740	8.06
S7	HOMO-3 → LUMO HOMO → LUMO+2	LC LMCT	0.31 0.19	0.051	25473	2.59
S8	HOMO-3 → LUMO HOMO → LUMO+2	LC LMCT	0.36 0.15	0.047	25493	3.21
S14	HOMO → LUMO+2	LMCT	0.16	0.045	32208	1.64
S15	HOMO-1 → LUMO+1	MLCT/LC	0.53	0.047	32273	1.00
S17	HOMO-5 → LUMO	LC	0.33	0.144	32882	2.71
T1	HOMO → LUMO	LC	0.88		14612	3.98
T2	HOMO-6 → LUMO+2 HOMO-4 → LUMO+2	MC MC/LMCT	0.45 0.21		18113	2.78
T3	HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-11 → LUMO+2	MC/LMCT MC	0.29 0.21		19779	2.81

Tabelle 10: Wichtigste Anregungen für Struktur 3 an S0-Geometrie (Anregungen mit Oszillatorstärke > 0.04)

Zustand	MOs	Art des Überganges	Anteil	f(L)	Übergang [cm ⁻¹]	μ _{el} [D]
S0						2.85
S1	HOMO → LUMO	LC	0.71	0.346	19530	3.53
S4	HOMO-1 → LUMO HOMO-3 → LUMO	MLCT/LC LC	0.36 0.24	0.076	23736	7.72
S6	HOMO-2 → LUMO	MLCT/LC	0.63	0.096	25392	5.47
S15	HOMO-5 → LUMO HOMO-6 → LUMO HOMO-4 → LUMO	LC MLCT MLCT/LC	0.19 0.17 0.11	0.151	32167	2.18
S16	HOMO → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+1	LC MLCT/LC	0.32 0.22	0.065	32388	5.73
T1	HOMO → LUMO	LC	0.89		14448	3.9
T2	HOMO-6 → LUMO+4 HOMO-6 → LUMO+2 HOMO-4 → LUMO+4	MC MC/MLCT MC/MLCT	0.29 0.19 0.14		18296	2.76
T3	HOMO-1 → LUMO+4 HOMO-11 → LUMO+4 HOMO-1 → LUMO+2	MC/LMCT MC MC/LMCT	0.19 0.14 0.13		19823	3.03

Tabelle 11: Singulett und Triplet Anregungen an der S1-Geometrie von Struktur 1

Zustand	E Sn/Tn (S1) – S0 (S0) [eV]	MOs	Art des Überganges	Anteil	Übergang [cm ⁻¹]	μ el [D]
S0	1.62					6.67
S1	2.04	HOMO → LUMO	LC	0.84	16475	6
S2	3.39	HOMO-1 → LUMO	LC	0.69	27322	6.99
S3	3.50	HOMO-6 → LUMO HOMO-2 → LUMO HOMO-4 → LUMO	LC LLCT/MLCT LLCT	0.31 0.2 0.15	28249	9.21
S4	3.83	HOMO-3 → LUMO HOMO-5 → LUMO	LC MLCT	0.46 0.22	30885	8.35
S5	4.15	HOMO-5 → LUMO HOMO-2 → LUMO	MLCT LLCT/MLCT	0.43 0.1	33433	9.85
S6	4.21	HOMO-2 → LUMO HOMO-6 → LUMO HOMO-3 → LUMO	LLCT/MLCT LC LC	0.23 0.19 0.16	33934	12.38
T1	1.97	HOMO → LUMO	LC	0.86	15876	5.35
T2	3.06	HOMO-3 → LUMO HOMO-1 → LUMO	LC LC	0.7 0.11	24642	6.79
T3	3.33	HOMO-6 → LUMO HOMO-2 → LUMO HOMO-4 → LUMO	LC LLCT/MLCT LLCT	0.35 0.26 0.14	26839	8.3
T4	3.42	HOMO-1 → LUMO	LC	0.67	27550	6.63
T5	3.97	HOMO-5 → LUMO	MLCT	0.59	32010	10.46

Tabelle 12: Singulett und Triplett Anregungen an der S1-Geometrie von Struktur 2

Zustand	E Sn/Tn (S1) – S0 (S0) [eV]	MOs	Art des Überganges	Anteil	Übergang [cm ⁻¹]	μ_{el} [D]
S0	0.58					2.09
S1	2.48	HOMO → LUMO HOMO-1 → LUMO	MLCT/LC MLCT/LC	0.37 0.35	19994	10.15
S2	2.77	HOMO → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+2	MC/LC MC/LC	0.19 0.16	22315	1.74
S3	2.98	HOMO → LUMO HOMO-1 → LUMO HOMO-2 → LUMO HOMO-3 → LUMO	MLCT/LC MLCT/LC MLCT/LLCT MLCT/LC	0.27 0.14 0.14 0.13	24021	4.27
S4	3.23	HOMO-1 → LUMO HOMO-2 → LUMO HOMO-3 → LUMO	MLCT/LC MLCT/LLCT MLCT/LC	0.24 0.22 0.22	26042	6.71
S5	3.31	HOMO-8 → LUMO+2 HOMO-2 → LUMO+2	MC/LLCT MC/LLC	0.12 0.10	26683	2.55
S6	3.40	HOMO-4 → LUMO HOMO-2 → LUMO HOMO-3 → LUMO	MLCT/LLCT MLCT/LLCT MLCT/LC	0.20 0.12 0.10	27441	8.97
T1	2.17	HOMO → LUMO HOMO → LUMO+2	MLCT/LC MC/LC	0.42 0.11	17484	4.33
T2	2.25	HOMO → LUMO	MLCT/LC	0.36	18149	3.35
T3	2.46	HOMO-1 → LUMO	MLCT/LC	0.75	19863	7.29
T4	2.73	HOMO-8 → LUMO+2 HOMO-2 → LUMO+2	MC/LLCT MC/LLCT	0.18 0.13	22011	2.14
T5	2.84	HOMO-3 → LUMO HOMO-2 → LUMO	MLCT/LC MLCT/LLCT	0.47 0.2	22883	5.97

Tabelle 13: Singulett und Triplett Anregungen an S1-Geometrie von Struktur 3

Zustand	E Sn/Tn (S1) – S0 (S0) [eV]	MOs	Art des Überganges	Anteil	Übergang [cm ⁻¹]	μ_{el} [D]
S0	0.55					1.75
S1	2.60	HOMO-1 → LUMO HOMO-2 → LUMO	MLCT/LC LC	0.51 0.17	20978	7.71
S2	2.87	HOMO → LUMO	LC	0.59	23121	4.39
S3	3.20	HOMO-3 → LUMO HOMO → LUMO	MLCT/LC LC	0.58 0.11	25790	5.91
S4	3.30	HOMO-5 → LUMO HOMO-6 → LUMO HOMO-4 → LUMO	MLCT/LC MLCT/LC LC	0.35 0.22 0.11	26648	12.65
S5	3.46	HOMO-1 → LUMO+5 HOMO-1 → LUMO+4	MC/LC MC/LC	0.2 0.14	27910	1.36
S6	3.54	HOMO-5 → LUMO+5 HOMO-1 → LUMO+5	MC/LC MC/LC	0.11 0.1	28536	1.79
T1	2.23	HOMO → LUMO	LC	0.75	17954	3.92
T2	2.39	HOMO-1 → LUMO HOMO-2 → LUMO HOMO → LUMO	MLCT/LC LC LC	0.52 0.18 0.12	19294	7.50
T3	2.82	HOMO-3 → LUMO	MLCT/LC	0.7	22781	5.79
T4	2.89	HOMO-5 → LUMO+5 HOMO-6 → LUMO+5 HOMO-5 → LUMO+4 HOMO-6 → LUMO+4	MC/LC MC/LC MC/LC MC/LC	0.19 0.16 0.14 0.11	23296	1.48
T5	3.07	HOMO-1 → LUMO+5 HOMO-1 → LUMO+4	MC/LC MC/LC	0.23 0.17	24789	1.51

Tabelle 14: Singulett und Triplet Anregungen an S1-Geometrie von Struktur 4

Zustand	E Sn/Tn (S1) – S0 (S0) [eV]	MOs	Art des Überganges	Anteil	Übergang [cm ⁻¹]	μ_{el} [D]
S0	1.62					6.67
S1	2.04	HOMO → LUMO	LC	0.84	16468	6.0
S2	3.39	HOMO-1 → LUMO	LC	0.69	27315	6.99
S3	3.50	HOMO-6 → LUMO HOMO-2 → LUMO HOMO-4 → LUMO	LC LLCT/MLCT LLCT	0.31 0.2 0.15	28242	9.21
S4	3.83	HOMO-3 → LUMO HOMO-5 → LUMO	LC MLCT	0.46 0.22	30878	8.35
S5	4.14	HOMO-5 → LUMO HOMO-2 → LUMO	MLCT LLCT/MLCT	0.43 0.1	33426	9.85
S6	4.21	HOMO-2 → LUMO HOMO-6 → LUMO HOMO-3 → LUMO	LLCT/MLCT LC LC	0.23 0.19 0.16	33927	12.38
T1	1.97	HOMO → LUMO	LC	0.86	15869	5.35
T2	3.05	HOMO-3 → LUMO HOMO-1 → LUMO	LC LC	0.7 0.11	24635	6.79
T3	3.33	HOMO-6 → LUMO HOMO-2 → LUMO HOMO-4 → LUMO	LC LLCT/MLCT LLCT	0.35 0.26 0.14	26832	8.3
T4	3.42	HOMO-1 → LUMO	LC	0.67	27543	6.63
T5	3.97	HOMO-5 → LUMO	MLCT	0.59	32003	10.46

Tabelle 15: Singulett und Triplett Anregungen an T1-Geometrie von Struktur 1

Zustand	E Sn/Tn (T1) – S0 (S0) [eV]	MOs	Art des Überganges	Anteil	Übergang [cm ⁻¹]	μ_{el} [D]
S0	0.20					2.75
S1	2.46	HOMO → LUMO	19856	0.75	19856	3.37
S2	2.85	HOMO-1 → LUMO HOMO-3 → LUMO	22965	0.37 0.27	22965	7.94
S3	3.04	HOMO-2 → LUMO	24495	0.41	24495	4.46
S4	3.09	HOMO-5 → LUMO + HOMO → LUMO+4 HOMO-6 → LUMO + HOMO → LUMO+4 HOMO-2 → LUMO	24924	0.16 0.16 0.11	24924	4.21
S5	3.10	HOMO-2 → LUMO HOMO-5 → LUMO+4	25001	0.18 0.12	25001	3.74
S6	3.18	HOMO-1 → LUMO+4	25641	0.36	25641	2.85
T1	1.68	HOMO → LUMO	13565	0.88	13565	3.67
T2	2.49	HOMO-5 → LUMO+4 HOMO-6 → LUMO+4	20117	0.32 0.31	20117	2.77
T3	2.55	HOMO-3 → LUMO HOMO-1 → LUMO HOMO-4 → LUMO	20597	0.33 0.31 0.11	20597	6.62
T4	2.75	HOMO-1 → LUMO+4 HOMO-11 → LUMO+4 HOMO-2 → LUMO	22214	0.27 0.19 0.12	22214	2.88
T5	2.77	HOMO-2 → LUMO	22372	0.34	22372	3.35

Tabelle 16: Singulett und Triplett Anregungen an T1-Geometrie von Struktur 2

Zustand	E Sn/Tn (T1) – S0 (S0) [eV]	MOs	Art des Überganges	Anteil	Übergang [cm ⁻¹]	μ_{el} [D]
S0	0.17					2.77
S1	2.59	HOMO → LUMO	LC	0.73	20855	3.62
S2	2.75	HOMO-6 → LUMO+2 HOMO → LUMO+2	MC LMCT	0.13 0.13	22212	2.37
S3	2.84	HOMO-1 → LUMO HOMO-3 → LUMO	MLCT/LLCT LC/LLCT	0.19 0.12	22878	5.83
S4	2.88	HOMO-1 → LUMO HOMO-3 → LUMO	MLCT/LLCT LC/LLCT	0.26 0.12	23235	6.13
S5	2.91	HOMO-6 → LUMO + HOMO → LUMO+2	MLCT LMCT	0.13	23502	3.44
S6	2.97	HOMO-1 → LUMO+2	MC/LMCT	0.38	23937	2.51
T1	1.74	HOMO → LUMO	LC	0.87	13998	4.21
T2	2.20	HOMO-6 → LUMO+2 HOMO-4 → LUMO+2 HOMO-5 → LUMO+2	MC MC/LMCT MC/LMCT	0.29 0.15 0.10	17720	2.61
T3	2.45	HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-11 → LUMO+2 HOMO-8 → LUMO+2	MC/LMCT MC/LMCT MC/LMCT	0.28 0.14 0.13	19731	2.36
T4	2.50	HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-14 → LUMO+2	MC/LMCT MC/LMCT	0.37 0.10	20200	2.58
T5	2.57	HOMO-1 → LUMO HOMO-3 → LUMO	MLCT/LLCT LC/LLCT	0.46 0.27	20720	7.18

Tabelle 17: Singulett und Triplett Anregungen an T1-Geometrie von Struktur 3

Zustand	E Sn/Tn (T1) – S0 (S0) [eV]	MOs	Art des Überganges	Anteil	Übergang [cm ⁻¹]	μ_{el} [D]
S0	0.28					2.7
S1	2.51	HOMO → LUMO	LC	0.76	20256	3.5
S2	2.95	HOMO-1 → LUMO HOMO-3 → LUMO	LC/MLCT LC	0.38 0.27	23807	8.24
S3	3.09	HOMO-2 → LUMO	MLCT/LC	0.63	24949	5.86
S4	3.19	HOMO-6 → LUMO+4 HOMO-5 → LUMO+4	MC MC/LMCT	0.21 0.16	25736	3.05
S5	3.20	HOMO-6 → LUMO + HOMO → LUMO+4 HOMO-5 → LUMO + HOMO → LUMO+4	MLCT LMCT MLCT/LC LMCT	0.24 0.15	25839	3.81
S6	3.29	HOMO-1 → LUMO+4 HOMO-11 → LUMO+4	MC/LMCT MC	0.34 0.11	26567	2.78
T1	1.76	HOMO → LUMO	LC	0.88	14211	3.67
T2	2.60	HOMO-6 → LUMO+4 HOMO-5 → LUMO+4	MC MC/LMCT	0.33 0.24	20971	2.67
T3	2.64	HOMO-3 → LUMO HOMO-1 → LUMO	LC LC/MLCT	0.34 0.31	21269	6.91
T4	2.87	HOMO-2 → LUMO HOMO-1 → LUMO+4 HOMO-11 → LUMO+4	MLCT/LC MC/MLCT MC	0.22 0.2 0.15	23133	3.02
T5	2.89	HOMO-2 → LUMO HOMO-1 → LUMO+4	MLCT/LC MC/LMCT	0.51 0.1	23272	4.12

Tabelle 18: Singulett und Triplett Anregungen an T1-Geometrie von Struktur 4

Zustand	E Sn/Tn (T1) – S0 (S0) [eV]	MOs	Art des Überganges	Anteil	Übergang [cm ⁻¹]	μ_{el} [D]
S0	0.19					2.7
S1	2.43	HOMO → LUMO	LC	0.76	19610	3.5
S2	2.87	HOMO-1 → LUMO HOMO-3 → LUMO	LC/MLCT LC	0.38 0.27	23109	8.24
S3	3.01	HOMO-2 → LUMO	MLCT/LC	0.63	24268	5.86
S4	3.11	HOMO-6 → LUMO+4 HOMO-5 → LUMO+4	MC MC/LMCT	0.21 0.16	25062	3.05
S5	3.13	HOMO-6 → LUMO + HOMO → LUMO+4 HOMO-5 → LUMO + HOMO → LUMO+4	MLCT LMCT MLCT/LC LMCT	0.24 0.15	25232	3.81
S6	3.21	HOMO-1 → LUMO+4 HOMO-11 → LUMO+4	MC/LMCT MC	0.34 0.11	25903	2.78
T1	1.67	HOMO → LUMO	LC	0.88	13497	3.67
T2	2.51	HOMO-6 → LUMO+4 HOMO-5 → LUMO+4	MC MC/LMCT	0.33 0.24	20257	2.67
T3	2.55	HOMO-3 → LUMO HOMO-1 → LUMO	LC LC/MLCT	0.34 0.31	20543	6.91
T4	2.78	HOMO-2 → LUMO HOMO-1 → LUMO+4 HOMO-11 → LUMO+4	MLCT/LC MC/MLCT MC	0.22 0.2 0.15	22414	3.02
T5	2.80	HOMO-2 → LUMO HOMO-1 → LUMO+4	MLCT/LC MC/LMCT	0.51 0.1	22553	4.12

Tabelle 19: Singulett und Triplett Anregungen an T2-Geometrie von Struktur 2

Zustand	E Sn/Tn (T2) – S0 (S0) [eV]	MOs	Art des Überganges	Anteil	Übergang [cm ⁻¹]	μ_{el} [D]
S0	0.43					2.13
S1	2.53	HOMO-1 → LUMO HOMO-2 → LUMO	MLCT/LC MLCT/LLCT	0.57 0.12	20369	8.17
S2	2.86	HOMO → LUMO HOMO-1 → LUMO	LC MLCT/LC	0.48 0.13	23082	4.96
S3	2.93	HOMO-1 → LUMO+4 HOMO-1 → LUMO+5	MC/LMCT MC/LLCT	0.34 0.11	23667	1.63
S4	3.08	HOMO-3 → LUMO HOMO-2 → LUMO HOMO → LUMO	MLCT/LC MLCT/LLCT LC	0.32 0.25 0.17	24840	6.86
S5	3.19	HOMO-8 → LUMO+4 HOMO-4 → LUMO+4	MC MC/LMCT	0.13 0.13	25762	2.33
S6	3.32	HOMO-3 → LUMO+4	MC/LMCT	0.18	26747	1.83
T1	2.18	HOMO → LUMO HOMO-1 → LUMO	LC MLCT/LC	0.66 0.13	17562	4.26
T2	2.32	HOMO-1 → LUMO HOMO → LUMO	MLCT/LC LC	0.53 0.2	18694	7.85
T3	2.42	HOMO-1 → LUMO+4 HOMO-6 → LUMO+4	MC/LMCT MC/LMCT	0.28 0.11	19499	1.91
T4	2.64	HOMO-8 → LUMO+4 HOMO-4 → LUMO+4	MC MC/MLCT	0.16 0.13	21309	2.05
T5	2.73	HOMO-3 → LUMO HOMO-2 → LUMO	MLCT/LC MLCT/LLCT	0.49 0.23	22039	6.79

Tabelle 20: Singulett und Triplett Anregungen an T2-Geometrie von Struktur 4

Zustand	E Sn/Tn (T2) – S0 (S0) [eV]	MOs	Art des Überganges	Anteil	Übergang [cm ⁻¹]	μ_{el} [D]
S0	0.38					2.87
S1	2.41	HOMO-1 → LUMO HOMO → LUMO HOMO-2 → LUMO	MLCT/LC LC LC/MLCT	0.42 0.23 0.13	19427	5.29
S2	2.76	HOMO-1 → LUMO HOMO → LUMO HOMO-3 → LUMO	MLCT/LC LC LC/MLCT	0.31 0.26 0.11	22222	5.36
S3	2.94	HOMO → LUMO HOMO-2 → LUMO HOMO-3 → LUMO	LC LC/MLCT LC/MLCT	0.3 0.26 0.14	23678	6.13
S4	3.18	HOMO-4 → LUMO	MLCT	0.68	25674	12.1
S5	3.48	HOMO-1 → LUMO+5 HOMO-8 → LUMO+5	MC/LMCT MC/LMCT	0.41 0.12	28074	2.53
S6	3.56	HOMO-2 → LUMO+5 HOMO-11 → LUMO+5 HOMO-3 → LUMO+5	LMCT/MC MC LMCT	0.23 0.13 0.1	28758	5.32
T1	2.09	HOMO → LUMO HOMO-1 → LUMO	LC MLCT/LC	0.71 0.11	16890	3.04
T2	2.25	HOMO-1 → LUMO HOMO → LUMO	MLCT/LC LC	0.57 0.17	18164	5.63
T3	2.53	HOMO-3 → LUMO HOMO-5 → LUMO HOMO-2 → LUMO	LC/MLCT LC LC/MLCT	0.29 0.25 0.18	20370	7.7
T4	3.00	HOMO-4 → LUMO+5 HOMO-1 → LUMO+5 HOMO-8 → LUMO+5	MC dMC/LMCT MC/LMCT	0.27 0.2 0.11	24213	2.76
T5	3.07	HOMO-4 → LUMO+5 HOMO-1 → LUMO+5	MC MC/LMCT	0.26 0.13	24745	2.87

Tabelle 21: Drei höchsten besetzten und drei niedrigsten unbesetzten Orbitale der MRCI-Rechnung an der S0- und T1-Geometrie (an allen vier Strukturen gleich)

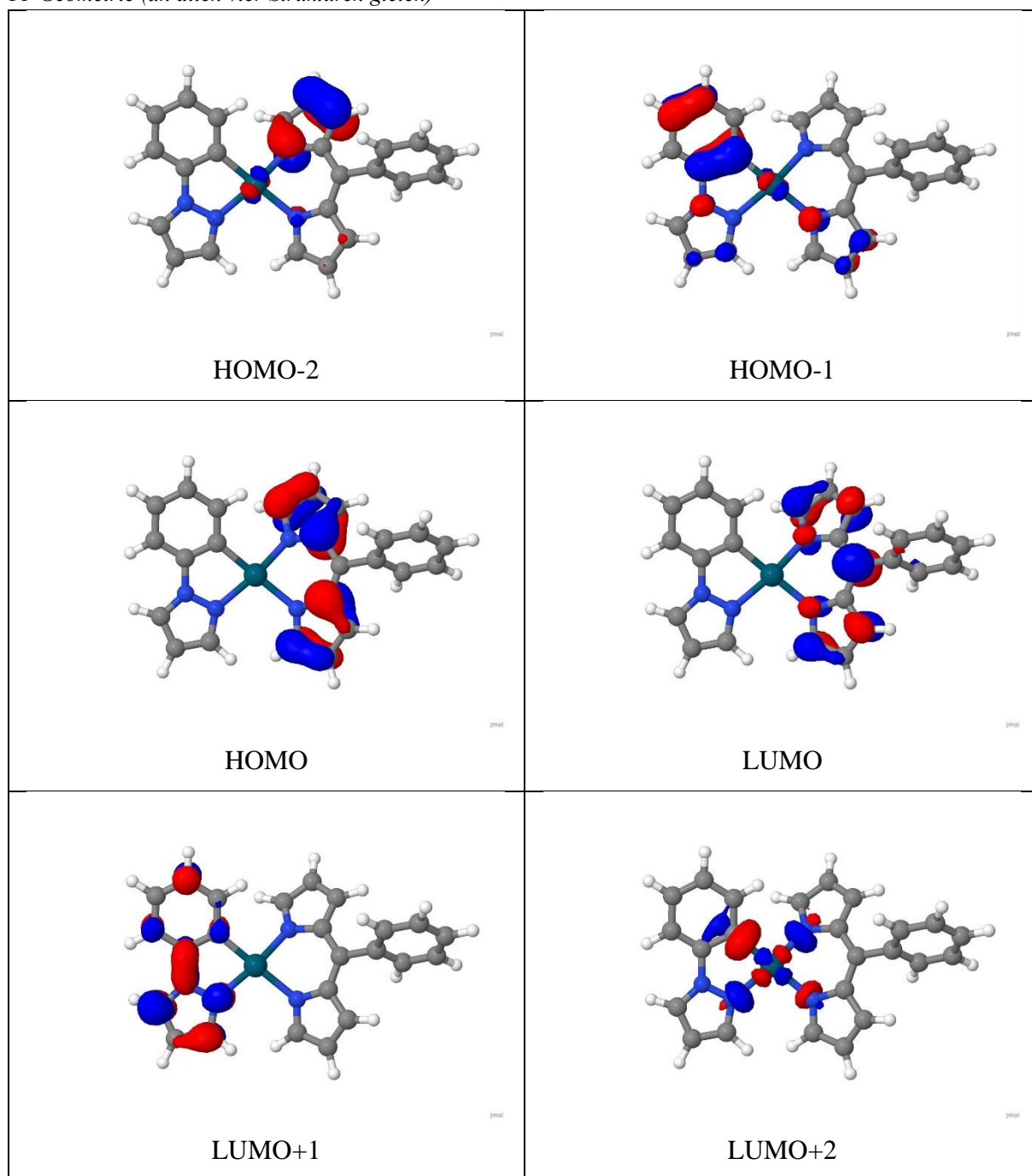


Tabelle 22: Die Orbitale der MRCI-Rechnung die sich an der S1-Geometrie von Struktur 1 und 4 gegenüber der S0-Geometrie ändern

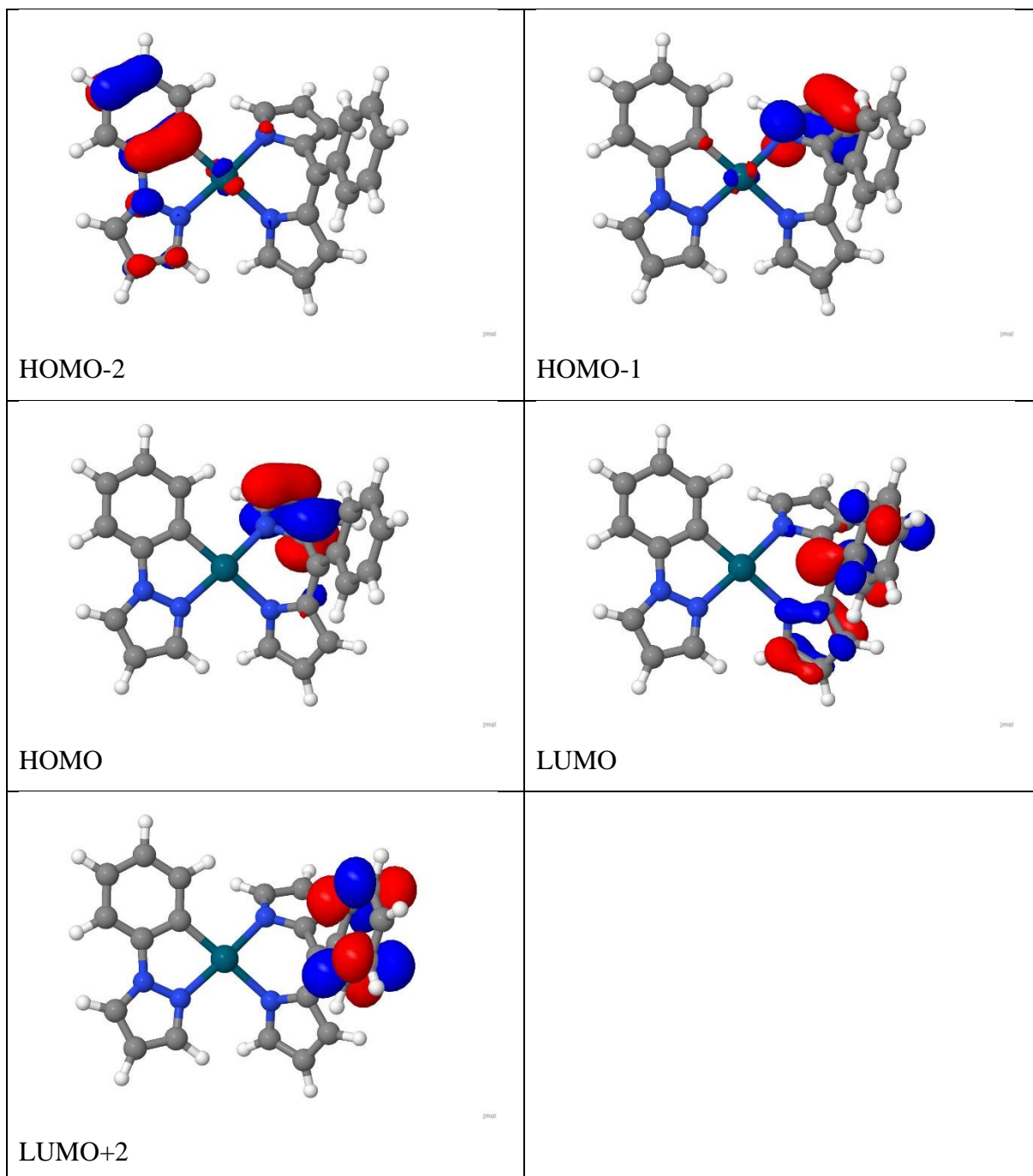


Tabelle 23: Die Orbitale der MRCI-Rechnung die sich an der S1-Geometrie von Struktur 2 gegenüber der S0-Geometrie ändern

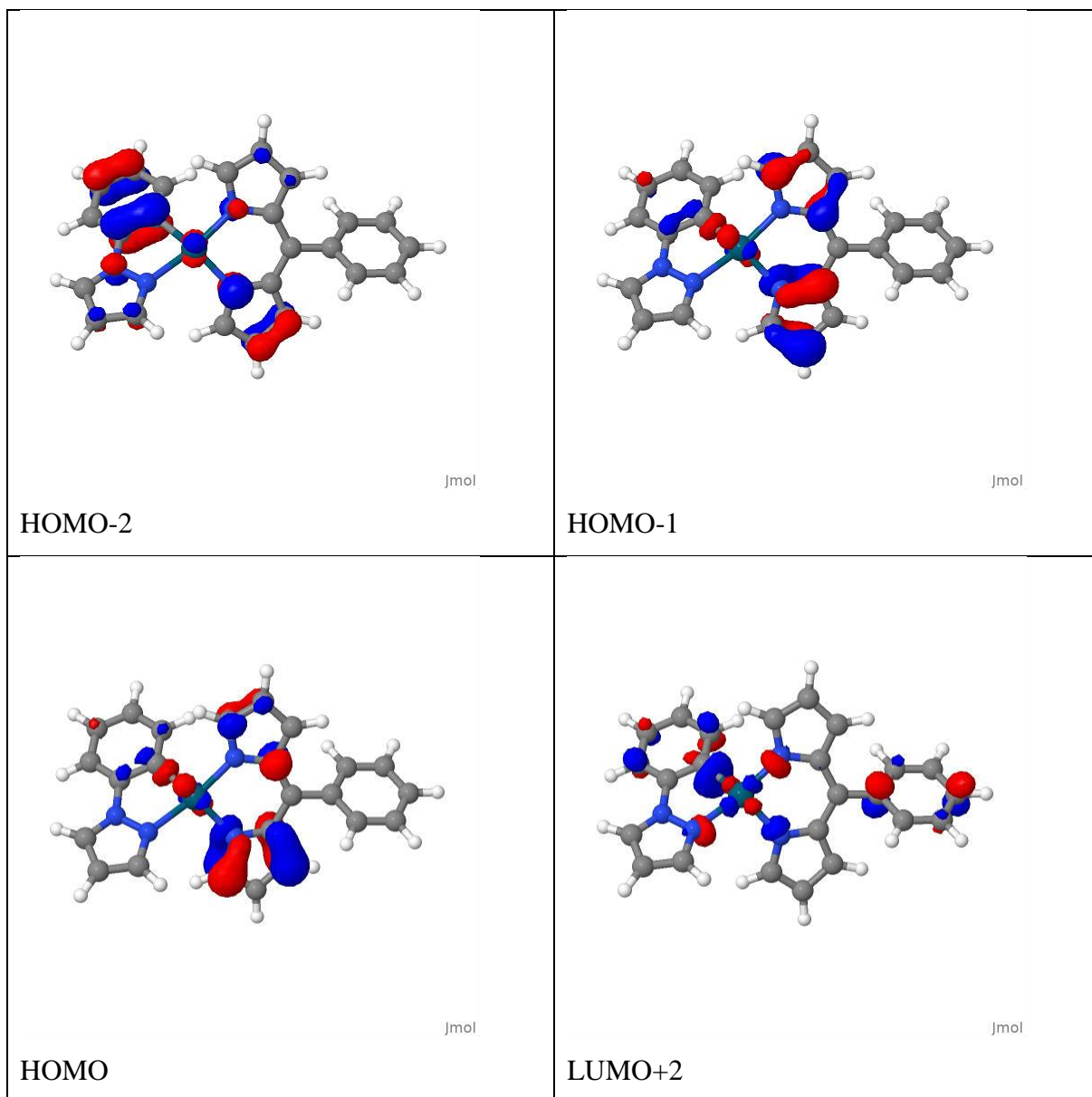


Tabelle 24: Die Orbitale der MRCI-Rechnung die sich an der S1-Geometrie von Struktur 3 gegenüber der S0-Geometrie ändern

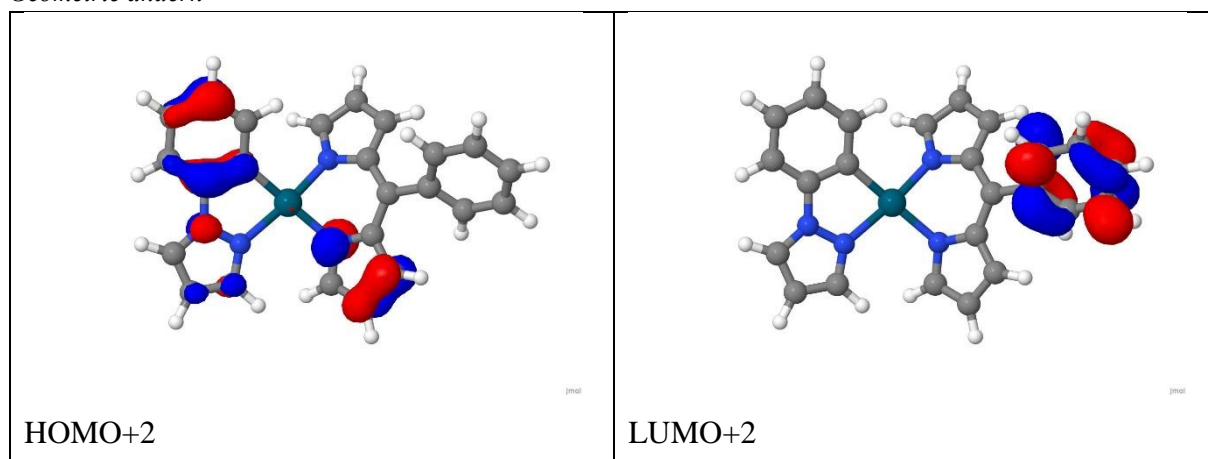


Tabelle 25: Die Orbitale der MRCI-Rechnung die sich an der T2-Geometrie von Struktur 2 und 4 gegenüber der S0-Geometrie ändern

