

Quantenchemische Charakterisierung eines Zink-Diselenat-CAAC-Komplexes

Bachelorarbeit

von

Theodosy Petkov

Januar 2024

Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät Heinrich-Heine-Universität
Düsseldorf

Erstprüferin

Prof. Dr. Christel M. Marian

Zweitprüfer

Prof. Dr. Christian Ganter

„Die Entscheidungen waren nur der Anfang von etwas. Wenn man einen Entschluss gefasst hatte, dann tauchte man damit in eine gewaltige Strömung, die einen mit sich riss, zu einem Ort, den man sich bei dem Entschluss niemals hätte träumen lassen.“

- Paulo Coelho, *Der Alchimist*

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel "Quantenchemische Charakterisierung eines Zink-Diselenat-CAAC-Komplexes" 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.



(Theodosy Petkov)

Düsseldorf, 5 Januar 2024

Danksagung

Zum Abschluss meiner Bachelorarbeit möchte ich mich herzlich bei all jenen bedanken, die mich auf diesem Weg unterstützt und begleitet haben.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie, insbesondere meiner Mutter Varvara, meinem Vater Mihail, meiner Schwester Mihaylina und meiner Großmutter Velichka, deren Liebe, Geduld und Verständnis die Grundlage meines Erfolgs bilden. Ihre unaufhörliche Unterstützung war mein stetiger Anker.

Mein aufrichtiger Dank gilt auch Prof. Dr. Christel Marian, die mir die Chance und das Vertrauen schenkte, mich in diesem spannenden Fachgebiet zu entfalten. Ebenso danke ich Prof. Dr. Christian Ganter für seine wertvolle Zeit und Expertise als zweiter Prüfer.

Ein ganz besonderes Dankeschön richte ich an Markus Putscher, den besten Betreuer, den man sich wünschen kann. Seine Hingabe, Fachkenntnis und motivierende Art haben entscheidend zu meiner Arbeit beigetragen.

Das gesamte Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf hat mit seiner angenehmen Arbeitsatmosphäre und dem kollegialen Miteinander maßgeblich zu meinem Wohlbefinden und meiner Produktivität beigetragen. Nicht zu vergessen ist meine Kollegin Yezi Xue, deren herausragende Leistungen mich immer wieder inspiriert und motiviert haben.

Ein liebevoller Dank geht auch an meine Freundinnen aus der Medizinischen Bibliothek in der OASE Düsseldorf: Kristina Mihaylova, Nikol Kovacheva, Martina und Ivana Alexandrovi, mit denen das gemeinsame Lernen stets eine Freude war. Kristina, deine positive Energie und dein Lächeln haben die Bibliotheksstunden zu etwas Besonderem gemacht, und ich schätze mich glücklich, dich an meiner Seite zu haben.

An alle genannten und ungenannten Helfer: Ihr habt diese Arbeit erst möglich gemacht. Dafür danke ich euch von ganzem Herzen.

Abkürzungsverzeichnis

BDO: Benzene-1,2-diolate
BDSe: Benzene-1,2-diselenate
BDT: Benzene-1,2-dithiolate
CAAC: Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbene
CT: Charge-Transfer
DFT: Density Functional Theory
DIPP: Diisopropylphenyl
ECP: Effective Core Potential
HF: Hartree-Fock
IC: Internal Conversion
ISC: Intersystem Crossing
LCD: Liquid Crystal Display
LC: Ligand-Centered Transition
LED: Light Emitting Diode
LLCT: Ligand-to-Ligand Charge-Transfer
LMCT: Ligand-to-Metal Charge-Transfer
MC: Metal-Centered Transfer
MLCT: Metal-to-Ligand Charge-Transfer
MRCI: Multireference Configuration Interaction
NHC: N-Heterocyclic Carbene
OLED: Organic Light Emitting Diode
PCM: Polarizable Continuum Model
rISC: Reverse Intersystem Crossing
TADF: Thermally Activated Delayed Fluorescence
TDA: Tamm-Dancoff Approximation
TDDFT: Time-Dependent Density Functional Theory
IPr: Isopropyl

Inhaltsverzeichnis

2	Einleitung.....	1
3	Theorie	5
3.1	Photophysikalische Prozesse	5
3.2	Geometrieoptimierung und Schwingungsanalyse	7
3.3	Dichtefunktionaltheorie DFT	8
3.4	Hybridfunktionale.....	10
3.5	TDDFT	11
3.6	MRCI.....	11
3.7	DFT/MRCI.....	12
3.8	Lösungsmittelleffekte	12
3.9	EPC.....	13
4	Technische Details	14
5	Ergebnisse und Auswertung.....	16
5.1	Grundzustände	16
5.2	Angeregte Zustände	25
6	Fazit	32
7	Anhang	34
8	Literaturverzeichnis.....	57

2 Einleitung

Organische Leuchtdioden (OLED) sind ein Beispiel dafür, wie weit die Wissenschaft in den Bereichen der Energieeffizienz, der Flexibilität auf unterschiedliche Flächen und der Verbesserung der Kontrasteigenschaften bei der Forschung von Emittiermaterialien gekommen ist. OLEDs sind organische, ultradünne und mehrschichtige, selbstleuchtende Halbleiterbauelemente, die durch elektrischen Strom angeregt werden und dadurch leuchten. Die Anregung des Moleküls dient als Energiequelle für die anschließende Emission farbigen Lichts durch Fluoreszenz oder Phosphoreszenz. Für die Anregung ist keine Bestrahlung des Moleküls mit Photonen nötig. Die Exzitonen entstehen in den OLEDs mit Hilfe von Löchern und überschüssigen Elektronen, die durch die Anode und die Kathode injiziert werden und ein Elektron-Loch-Paar bilden. Aufgrund des Spins der Elektronen liegt die Wahrscheinlichkeit nach der Anregung für die Entstehung von Singulett-Exzitonen bei 25% und die von Triplett-Exzitonen bei 75%. Die Verteilung der Ausbeute beruht darauf, dass der Triplett in drei Zustände aufgeteilt wird, während der Singulett lediglich einen Zustand bildet.¹

Die Anwendung von OLEDs in der Industrie erstreckt sich von der Herstellung moderner Bildschirme für Mobiltelefone, Fernseher und Computer bis zu der Beleuchtung von Gebäuden, optische Kommunikation und Biomedizin.² Die OLEDs haben die herkömmlichen Generationen von Flüssigkristallbildschirmen (LCD) und Leuchtdioden (LED) bei der Anfertigung von Displays für Smartphones ersetzt, weil ihre nicht kristalline Struktur die Herstellung auf transparenten und formbaren Oberflächen ermöglicht. Weitere Vorteile der OLEDs gegenüber älteren Emittier-Generationen sind ihr beeindruckendes Kontrastverhältnis, welches die Wirkung von erhöhter Helligkeit erzeugt, ihrer schnellen Reaktionszeit, die zu einer schärferen Darstellung sich bewegender Objekte beiträgt, und ihrer Unabhängigkeit von Hintergrundstrahlung, was zu niedrigeren Stromkosten führt. Ein weiterer Vorteil der OLEDs im Vergleich zu herkömmlichen LEDs oder LCDs liegt in der beeindruckenden Farbvielfalt, die durch strukturell unterschiedliche Komplexe emittiert wird. Diese Farben erstrecken sich von Blau und Grün über Gelb, Orange und Rot bis hin zu Tiefrot und nahem Infrarot.³ Ein wesentlicher Nachteil von OLEDs ist ihre geringere Lebensdauer. Die organischen Materialien, die zum Leuchten verwendet werden, verlieren über Zeit und durch Gebrauch an Helligkeit. Zudem sind diese Materialien anfällig für Schäden durch Luft und Wasser, was ihre Funktionsfähigkeit beeinträchtigt. Um dies zu verhindern, müssen OLEDs so konstruiert werden, dass die leuchtende Schicht vor Luft und Wasser geschützt ist. Diese Notwendigkeit führt zu komplexeren und damit teureren Herstellungsverfahren.⁴ Die OLEDs unterteilt man in drei Generationen. Die initialen Modelle sind fluoreszierende OLEDs, später wurde die zweite Generation von den phosphoreszierenden OLEDs entwickelt. Die dritte Generation beruht auf thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz (TADF).²

Die erste OLED-Generation beruht auf Komplexen, die eine sofortige Fluoreszenz zeigen. Diese Generation zeichnet sich durch lebendige Farben aber auch durch eine kurze Lebensdauer, weil die organischen Leuchtmaterialien in diesen OLEDs schneller an Leuchtkraft verlieren als die Materialien in späteren Generationen, aus. Dennoch liegt die innere Quantenausbeute lediglich

¹ (Karl Leo et al., 2011)

² (Xiaoning Li, Dr. Yujun Xie, 2021)

³ (Nora Lüdtke et al., 2022)

⁴ (Dirk Hertel et al., 2005)

bei 25%, wegen der Abgabe der Anregungsenergie aus dem T_1 -Zustand durch strahlungslose Prozesse wie VR (Vibrational Relaxation) und ISC (Intersystem Crossing).

Die zweite Generation organischer Emitter charakterisieren sich durch die Emission farbigen Lichts durch Phosphoreszenz. Die Phosphoreszenz ist ein Art von Lumineszenz, die langsamer als die Fluoreszenz verläuft, bei der die Strahlung aus dem T_1 -Zustand mit der freigesetzten Energie bei der Rückkehr zu dem S_0 -Grundzustand ausgelöst wird. Die Strahlung von dem Triplett-Zustand ist sehr effizient und kann eine Quantenausbeute von 100 % erreichen, wenn alle Exzitonen von dem Singulett-Zustand durch ISC in den Triplett-Zustand überführt werden.⁵ Nach dem ISC befinden sich 100 % von den nach der Anregung erzeugten Exzitonen in dem T_1 -Zustand. Anschließend wird als Phosphoreszenz strahlende Emission farbiges Licht im Bereich von blau bis rot abgegeben. Aufgrund der erhöhten Quantenausbeute wird die zweite Generation gegenüber der ersten bevorzugt. Der Nachteil der zweiten Generation beruht darauf, dass sie bei blauen Pixeln eine kürzere Lebensdauer aufgrund der schnellen Degradation der organischen Materialien hat. Blaue phosphoreszierende Materialien sind schwieriger zu stabilisieren und altern schneller, was sie weniger ideal für langlebige Anwendungen macht. Die komplexbildenden Metalle in der zweiten Generation OLEDs sind Schwermetalle mit einer hohen Kernladung und großer Masse, um die benötigte starke Spin-Bahn-Kopplung für das ISC zu gewährleisten. Zu den Vertretern dieser Generation zählen derzeit Ruthenium (II), Iridium (III), Platin (II), Rhenium (I) und Gold (III). Diese Elemente kommen selten auf der Erde vor, was die Herstellungskosten erhöht.²

In der dritten Generation OLEDs werden TADF-Emitter verwendet. Der Vorteil der dritten Generation OLEDs gegenüber der ersten ist die Möglichkeit, eine Quantenausbeute von 100 % zu bekommen, sobald die restliche 75 % der Exzitonen aus dem T_1 -Zustand durch rISC (Reverse-Inter-System-Crossing) zurückgewonnen werden. Anschließend findet die Emission sichtbaren Lichts aus dem S_1 als Fluoreszenz statt und der Mechanismus wird als TADF (Thermally Activated Delayed Fluorescence) benannt. Dieses Phänomen ist typisch für intramolekulare Charge-Transfer Übergänge innerhalb von Systemen, die räumlich getrennte Donor- und Akzeptoranteile haben.² Wenn der Charakter der Anregung ein Ligand-zu-Ligand Charge-Transfer (LLCT) für den S_1 -Zustand und T_1 -Zustand ist, wird TADF begünstigt. Die kleine Energielücke zwischen dem S_1 und dem T_1 sorgt für die erhöhte rISC-Ratenkonstante.⁶ Die Nachteile der TADF-Emitter sind die kurze Lebensdauer der Geräte und die niedrige Strahlenratenkonstante.⁵ Im Jahr 2011 synthetisierten Adachi und Kollegen die erste OLED unter Verwendung eines rein organischen TADF-Moleküls als Emitter.⁷ Das Molekül wurde PIC-TRZ genannt und hat die Eigenschaft, eine externe Quantenausbeute von 5,3 % zu liefern.⁸ Nach zwölf Jahren intensivem Erforschen sind die TADF-Emitter aus der dritten Generation heutzutage in der Lage, eine externe Quantenausbeute (EQA) von 20 % bis 25 % zu erreichen. Zu den Vertretern dieser Generation zählen Komplexe aus Kupfer(I) und Zn(II)-Metallen. Die Vorteile von Kupfer und Zink sind die große Verbreitung der beiden Elemente auf der Erde und die Abwesenheit von niederenergetischen MC (Metal-Centered Transfer) (dd^*) -Übergängen.⁹ Diese Vorgänge sind

⁵ (Christel M. Marian et al., 2018)

⁶ (Markus Putscher, 2023)

⁷ (Ayataka Endo et al., 2011)

⁸ (Gloria Hong et al., 2021)

⁹ (Mousree Mitra et al., 2023)

unerwünscht, weil sie die Energie, die sonst für die Lichtemission verwendet werden könnte, absorbieren und in Form von Wärme ohne nützliche Lichtemission abgeben. Dadurch wird die Effizienz der Fluoreszenz und somit die Leistung der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (TADF) beeinträchtigt.

In dieser Bachelorarbeit erfolgt eine anspruchsvolle quantenchemische Charakterisierung eines Zink-Diselenat-CAAC-Komplexes.

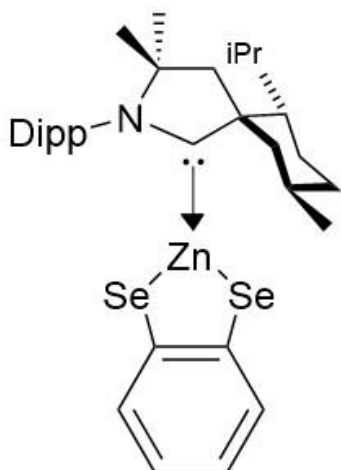


Abbildung 1: Die Strukturformel des Zn-BDSe-CAAC-Komplexes.

Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Frage gelegt, ob Zn-(BDSe) vielversprechende TADF-Eigenschaften hat. Solche sind eine Energielücke ($E_{S_1-T_1}$) kleiner als 0,1 eV und eine große Fluoreszenzratenkonstante. In der Mitte des Komplexes steht das Metallkation Zn(II), das mit drei Koordinationsbindungen, zwei an den Benzodiselenat-Liganden (BDSe) und eine an den zyklischen (Alkyl)(Amino)Carben-Liganden (CAAC), die Struktur des Komplexes ausbildet. N-Heterocyclische Carbene (NHCs) verhalten sich wie typische σ -Donorliganden. Solche 2e-Liganden sind in der Lage eine recht lange Metall-Carben-Kohlenstoff-Bindung von über 210 pm zu knüpfen. Das freie Elektronenpaar des N-heterocyclischen Carbens reagiert ähnlich chemisch wie diese von Aminen, Ethern oder Phosphanen in der Metall-Koordinationsosphäre. Aufgrund dieser speziellen Bindungssituation haben nucleophile NHCs als Liganden die Fähigkeit, um die Metall-Karben-Achse zu rotieren.¹⁰ Diese Rotation wird teilweise durch sterische Faktoren begrenzt, die aufgrund der anspruchsvollen Substituenten 2,6-Diisopropylphenyl (Dipp) und Menthon an beiden Seiten des CAAC-Liganden auftreten. Der Zn-BDSe-Komplex ist asymmetrisch und gehört zu der Punktgruppe C_1 . Die unterschiedlichen Konformere entstehen mit der Änderung des Diederwinkels (N-C-Zn-Se).

Der Komplex kann als der größere Bruder von zwei anderen Zn(II)-Komplexen, die in der Masterarbeit von Markus Putscher⁶ quantenmechanisch auf ihre mögliche Eignung als TADF-Emitter untersucht wurden, angesehen werden. Der Schwefel-Komplex hat gute TADF-Eigenschaften gezeigt.⁹ Zwei Singulett- und Triplett-LLCT-Zustände für Zn-BDT mit ähnlichen adiabatischen Anregungsenergien und hohen rISC-Raten bis zu 10^9 s^{-1} werden als emissive Zustände betrachtet. Von denen sind die LLCT ($\pi\pi^*$) energetisch abgesenkt und die LLCT ($n\pi^*$)

¹⁰ (Wolfgang A. Herrmann Prof. Dr., 2002)

sind angehoben. Der sauerstoffhaltige Komplex besitzt keinen LLCT ($n\pi^*$)-Zustand mit niedriger Energie. Unter Berücksichtigung der adiabatischen Anregungsenergien erfüllt lediglich ein Singulett- und Triplett-LLCT ($\pi\pi^*$)-Zustand die Kriterien für einen emissiven Zustand. Unser Fokus wird sich genau auf die Untersuchung solcher emittierende LLCT-Zuständen für Zn-BDSe-CAAC liegen. Der Zink-Diselenat-CAAC-Komplex unterscheidet sich von dem Zink-Dithiolat-CAAC-Komplex und dem Zink-Diolat-CAAC-Komplex nur an den Positionen von Selen. Mit seinen 36 Elektronen liegt Selen direkt unter Schwefel im Periodensystem der Elemente, deshalb ist es reicher an Elektronen und hat eine größere molare Masse als Sauerstoff und Schwefel. Es wird die Frage diskutiert, wie sich die Absorptionseigenschaften des Komplexes ändern, wenn Schwefel mit Selen substituiert wird.

In dieser Bachelorarbeit werden verschiedene Geometrien des Zink-Diselenat-CAAC-Komplexes mit unterschiedlichen Diederwinkeln optimiert und ihre Energien, Stabilität und Absorptionsverhalten miteinander und mit experimentellen Daten verglichen. Unsere Erwartungen sind, dass manche Strukturen der Konformeren wegen der sterischen Effekte der Substituenten an dem CAAC-Ligand energetisch günstiger sind und deswegen stabiler als andere sein müssen.

Am Ende dieser Bachelorarbeit werden die Ergebnisse aus den quantenmechanischen Rechnungen mit experimentellen Daten für das Zn-BDT-CAAC-Komplex und den Zn-BDO-CAAC-Komplex verglichen und es wird eine Hypothese anhand der Auswertung aufgestellt, ob Zink-Diselenat-CAAC-Komplex als TADF-Emitter geeignet ist.

3 Theorie

3.1 Photophysikalische Prozesse

Die Anregung eines Moleküls erfolgt, wenn es durch die Aufnahme von Energie in einen höheren Energiezustand versetzt wird. Dieser Prozess beginnt im Grundzustand des Moleküls, dem sogenannten S_0 -Zustand. Zunächst absorbiert das Molekül Energie, typischerweise in Form von elektromagnetischer Strahlung. Die Energie des aufgenommenen Photons muss genau der Energiedifferenz zwischen einem Elektron im Grundzustand und einem höheren Energiezustand entsprechen. Durch diese Energieabsorption gelangt ein Elektron in einen angeregten Zustand. Dieser angeregte Zustand kann ein S_1 , T_1 oder ein höher angeregter Zustand sein. Im angeregten Zustand kann das Molekül eine gewisse Zeit verweilen, bevor das Elektron durch Emission von Licht oder andere strahlungslose Prozesse in den Grundzustand zurückkehrt. Dieser Übergang wird als Relaxation bezeichnet. Die Unterscheidung zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen ist von Bedeutung, da die Spinmultiplizität verschiedene Wege der Elektronenrückkehr in den Grundzustand beeinflusst. Während Singulett-Übergänge für die Fluoreszenz verantwortlich sind, können Triplett-Übergänge zu Phosphoreszenz führen. Die Energiedifferenz zwischen S_1 und T_1 , die als Energielücke ($E_{S_1-T_1}$) bezeichnet wird, spielt eine entscheidende Rolle in der Photophysik von Molekülen und beeinflusst maßgeblich die Funktionsweise von OLEDs. Wenn einem Molekül eine diskrete Menge Energie durch elektrischen Strom zugeführt wird, entstehen Exzitonen. In OLEDs entstehen Exzitonen durch die Injektion von Löchern und überschüssigen Elektronen von der Anode und der Kathode. Diese kombinieren sich, um Elektron-Loch-Paare zu bilden.

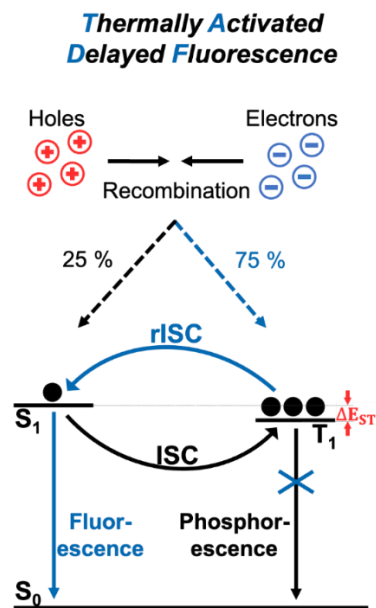


Abbildung 2: Mechanismus des TADFs, Elektronen und Löcher Rekombination, Elektronenspinregel für die Verteilung der Exzitonen zwischen dem Singulett-Zustand und dem Triplett-Zustand. Die Abbildung stammt aus der Arbeitsmappe von Markus Putscher zum Thema TADF

Die Elektronenspinregel besagt, dass die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung von Exzitonen im Singulett 25% beträgt, während sie im Triplett 75% beträgt. Für die Qualität des TADF-Prozesses

ist entscheidend, dass die 75% aus dem Triplett durch Rückgewinnung mithilfe von rISC genutzt werden.

Wenn die Anregung in einen höheren elektronischen Zustand stattfindet, beginnt der Relaxationsprozess gemäß Kasha's Regel. Diese besagt, dass Moleküle in einem oberen Zustand einer spezifischen Multiplizität in den Zustand mit derselben Multiplizität und der niedrigsten Energie oberhalb des Grundzustands (S_1/T_1) strahlungslos fallen. Sobald ein Elektron angeregt wird, gibt es verschiedene Wege, um die Energie abzugeben. Einer dieser Wege ist der strahlungslose Prozess durch Vibrationsrelaxation (VR). Dabei erfolgt die Energieabgabe ohne eine Änderung des elektronischen Niveaus. Die Anregungsenergie wird für die Schwingung des Moleküls genutzt, wodurch die Energie durch Vibration auf ein niedrigeres Schwingungsniveau übergeht. Die Energie, die das Photon in das Elektron einbringt, wird an andere schwingungsfähige Moden abgegeben. Diese Überschussenergie kann abhängig von dem Aggregatzustand an andere Moleküle abgegeben werden oder in dem Molekül bleiben. Dieser Prozess verläuft so schnell, dass es äußerst wahrscheinlich ist, dass sie unmittelbar nach der Absorption auftritt. Die Geschwindigkeitsskala liegt im Bereich von 10^{-14} bis 10^{-11} s. Ein zweiter strahlungsloser Relaxationsprozess ist die Innere Konversion (IC). Sie tritt auf, wenn zwei oder mehr elektronische Zustände ähnliche Energien haben und miteinander koppeln können. Ein angeregtes Elektron fällt auf ein niedrigeres elektronisches Niveau zurück, aber anstatt Energie als Photon zu emittieren, wird die Energie auf die Schwingungsmoden des gleichen Moleküls übertragen. Dies führt zu einer schnellen Erwärmung, aber es wird kein Licht emittiert. Allerdings erfolgt die innere Konversion aufgrund der großen Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand meist langsam (10^{-6} s).

Fluoreszenz und Phosphoreszenz sind beides Formen der Photolumineszenz, bei denen Moleküle nach Lichtabsorption in einen angeregten Zustand versetzt werden und dann Licht emittieren, wenn sie in den Grundzustand zurückkehren. Die Fluoreszenz verläuft schneller als die Phosphoreszenz innerhalb weniger Nanosekunden bis Mikrosekunden nach der Anregung des strahlenden Mediums. Bei der Phosphoreszenz ist die Rückkehr in den Grundzustand um Mikrosekunden bis Sekunden verzögert. Alle photochemischen Prozesse sind in dem Jablonski Diagramm dargestellt.

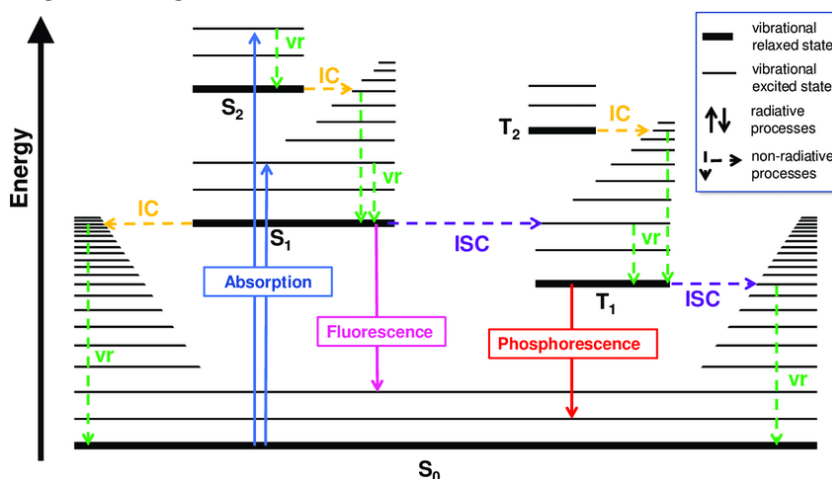


Abbildung 3: Jablonski Diagramm¹¹

¹¹ (Bettina Sabine Basel, 2020)

3.2 Geometrieoptimierung und Schwingungsanalyse

Geometrieoptimierung

Die Geometrieoptimierung beginnt mit dem Verständnis, dass die elektronische Energie eines X -atomigen Moleküls, entsprechend der Born-Oppenheimer-Näherung, eine Funktion von $3X-6$ Koordinaten ist. Diese Koordinaten repräsentieren die geometrische Anordnung der Atome, abzüglich der Freiheitsgrade für Translation und Rotation, die das Molekül als Ganzes im Raum bewegen. Die elektronische Energie lässt sich als Potentialhyperfläche beschreiben, eine komplexe Landschaft, die die Energie des Moleküls als Funktion seiner atomaren Anordnungen darstellt. Stationäre Punkte auf dieser Fläche werden als kritische Punkte bezeichnet, an denen der Energiegradient null wird. Hierbei unterscheidet man zwischen globalen Minima, die den stabilsten Gleichgewichtsgeometrien des Moleküls entsprechen, lokalen Minima, die weniger stabile Strukturen darstellen, und Sattelpunkten, die Übergangszustände zwischen diesen Minima repräsentieren.

Iterative Berechnungsverfahren sind methodische Ansätze, die darauf abzielen, die stabilsten Molekülstrukturen zu identifizieren, indem sie die kritischen Punkte mit der niedrigsten Energie auf der Potentialfläche suchen. Diese Verfahren beginnen mit einer anfänglichen Schätzung der Atomkoordinaten und verfeinern diese iterativ durch wiederholtes Ausprobieren verschiedener Koordinaten. Ziel ist es, die minimale Energiekonfiguration zu finden, welche stabile, energetisch günstige Molekülstrukturen und Atomanordnungen repräsentiert.

Methoden erster Ordnung nutzen Informationen über die ersten Ableitungen (Gradienten) der Potentialenergiefläche. Der Gradient gibt die Richtung des steilsten Anstiegs an einem Punkt auf der Potentialfläche an und wird verwendet, um in Richtung des nächsten Minimums zu navigieren. Methoden erster Ordnung bewegen sich typischerweise entlang der negativen Gradientenrichtung, um das Energieminimum zu finden. Sie sind oft einfacher zu implementieren und benötigen weniger Rechenressourcen als Methoden höherer Ordnung, können aber langsamer konvergieren, besonders in der Nähe des Minimums.

In der vorliegenden Bachelorarbeit wurde für die Geometrieoptimierung eine Methode zweiter Ordnung eingesetzt. Diese unterscheidet sich von Methoden erster Ordnung dadurch, dass sie nicht nur die ersten Ableitungen (Gradienten), sondern auch die zweiten Ableitungen der Potentialenergie, bekannt als Hesse-Matrix, in die Berechnungen einbezieht. Der wesentliche Vorteil dieser Methode liegt in ihrer schnellen Konvergenz, da sie die Krümmung der Potentialfläche nutzt, um sich effizient dem Energieminimum zu nähern. Dies führt dazu, dass die Methode oft mit weniger Iterationsschritten zum Ziel kommt. Allerdings erfordert dieser Ansatz einen größeren Rechenaufwand, da die Berechnung und Aktualisierung der Hesse-Matrix insbesondere bei größeren Systemen aufwendig sein kann. Trotz des höheren Rechenaufwandes wird diese Methode aufgrund ihrer schnellen Konvergenz und der präzisen Ergebnisse in vielen anspruchsvollen Berechnungen bevorzugt.

Schwingungsanalyse

In der theoretischen Chemie ist die Schwingungsanalyse ein zentraler Ansatz, um die dynamischen Eigenschaften und die Stabilität von Molekülen zu verstehen. Diese Analyse befasst sich mit den Schwingungen der Moleküle um ihre Gleichgewichtslage und liefert wertvolle Informationen über Bindungsverhältnisse, Reaktivität und weitere molekulare Eigenschaften. Bestimmt werden die Schwingungen durch die Berechnung der Hesse-Matrix. Die daraus resultierenden Schwingungsfrequenzen und -formen sind direkt mit der Masse der Atome und den Kräften zwischen ihnen verbunden. Ein stationärer Punkt in der Potentialenergielandschaft eines Moleküls kann entweder ein Minimum repräsentieren, wenn keine imaginären Frequenzen vorhanden sind, was auf eine stabile Gleichgewichtskonfiguration hindeutet. Andererseits weist das Auftreten mindestens einer imaginären Frequenz auf einen Übergangszustand hin, der in der Untersuchung von Reaktionsmechanismen eine wichtige Rolle spielt. Besonders kritisch ist die Identifikation von imaginären Frequenzen, welche auf eine instabile Konfiguration hinweisen, meist einen Sattelpunkt oder ein anderes Energiemaximum. Diese negativen Frequenzen deuten darauf hin, dass die aktuelle Molekülgeometrie weiter optimiert werden muss, um eine stabile Struktur zu erreichen, wenn das möglich ist. Die Schwingungsanalyse trägt auch entscheidend zur Interpretation von Infrarot- und Raman-Spektren bei.¹²

3.3 Dichtefunktionaltheorie DFT

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet die Energie eines Moleküls unter Verwendung der Elektronendichte anstelle komplexer Wellenfunktionen aus allen Atomorbitalen zusammen, was die Anzahl der Variablen im Vergleich zu Methoden wie Hartree-Fock reduziert. Mit nur drei räumlichen Variablen zur Bestimmung der Elektronendichte vereinfacht DFT die Berechnungen erheblich.¹³ Das Funktional der Elektronendichte, das für die Energieberechnung genutzt wird, setzt sich aus drei Termen zusammen: dem Funktional für die kinetische Energie $T[\rho]$; dem Funktional der Wechselwirkung zwischen dem Kern und den Elektronen $E_{eN}[\rho]$; dem Funktional der Wechselwirkung der Elektronen untereinander $E_{ee}[\rho]$.¹³

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

Das erste Theorem von Hohenberg und Kohn stellt fest, dass die Grundzustandsenergie eines Systems eindeutig durch ein Funktional der Elektronendichte beschrieben wird, was die Basis der Dichtefunktionaltheorie bildet.¹⁴ Allerdings konnte das exakte Funktional für die Energie, berechnet anhand der Elektronendichte, in der Praxis nicht gefunden werden, was dazu führt, dass drastische Näherungen erforderlich sind.

Das zweite Theorem von Hohenberg und Kohn besagt, dass das Variationsprinzip auf die Elektronendichte anwendbar ist, was bedeutet, dass die berechnete Grundzustandsenergie immer größer oder gleich der wahren Grundzustandsenergie des Systems ist. Diese Eigenschaft

¹² (Edgar Bright Wilson et al., 1980)

¹³ (Joachim Reinhold, 2012)

¹⁴ (P. Hohenberg, W. Kohn, 1964)

stellt sicher, dass die DFT-Methoden zu physikalisch sinnvollen und näherungsweise korrekten Ergebnissen führen. Darüber hinaus impliziert das Theorem, dass die Dichte, die zur minimalen Energie führt, die optimale Grundzustandsdichte ist und somit die beste Näherung für das wahre Verhalten des Systems darstellt.

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

In der Dichtefunktionaltheorie wird der Kohn-Sham-Formalismus eingesetzt, der einen Hartree-Fock-ähnlichen Ansatz nutzt, um die Berechnung der Elektronendichte und der Energie von Systemen zu vereinfachen. Kern dieses Formalismus ist die Idee, dass die Energie eines Systems wechselwirkender Elektronen äquivalent zu der eines fiktiven Systems nichtwechselwirkender Elektronen sein kann, wobei letzteres so angepasst wird, dass es dieselbe Elektronendichte wie das ursprüngliche System aufweist. Das fiktive System der nichtwechselwirkenden Elektronen wird durch eine einzelne Slater-Determinante beschrieben, die aus N Einelektronenfunktionen, den sogenannten Kohn-Sham-Orbitalen φ , zusammengesetzt ist. Diese Orbitale sind so konstruiert, dass sie die Grundzustandsfunktion des Systems nichtwechselwirkender Elektronen bilden und dabei die gleiche Gesamtelektronendichte wie das ursprüngliche wechselwirkende System liefern. Diese Vereinfachung transformiert die komplizierten Elektronenwechselwirkungen in ein lösbares Problem.¹⁴

Die Grundzustandsdichte wird wie folgt beschrieben:

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

Und die kinetische Energie wie folgt:

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

In der Dichtefunktionaltheorie wird die Berechnung der kinetischen Energie nicht direkt über die Dichte, sondern über die Kohn-Sham-Orbitale durchgeführt. Dies führt zu einem Fehler in der Gesamtenergie, der durch das Austauschkorrelationsfunktional $E_{xc}[\rho]$ ausgeglichen wird. Das Austauschkorrelationsfunktional ist essenziell, um den Unterschied zwischen den approximierten und den wahren Energien zu korrigieren. Es berücksichtigt die Differenz zwischen der wahren kinetischen Energie $T[\rho]$ und der kinetischen Energie des genäherten Systems $T_s[\rho]$, sowie die Differenz zwischen der tatsächlichen Elektron-Elektron-Wechselwirkung $V_{ee}[\rho]$ und der Coulomb-Wechselwirkung $J[\rho]$. Durch Einbeziehung dieser Korrekturen liefert das Austauschkorrelationsfunktional eine genauere Schätzung der Gesamtenergie des Systems und verbessert dadurch die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der DFT-Berechnungen.

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

Die lokale Dichtenäherung (LDA) ist ein Ansatz zur Berechnung des Austauschkorrelationsfunktionals, wobei das Potential nur von der Dichte am Punkt r abhängt. Die lokale Spindichtenäherung (LSDA) erweitert dies, indem sie zusätzlich den Spin der Elektronen berücksichtigt, was für magnetische oder spinabhängige Systeme wichtig ist. Genauere Ergebnisse liefert das Gradientenkorrekturverfahren (GGA), das den Gradienten der Dichte in die Berechnung einbezieht und somit eine verfeinerte Behandlung von Austausch- und Korrelationseffekten ermöglicht.^{15 16}

3.4 Hybridfunktionale

Um das Austauschkorrelationsfunktional genauer zu berechnen, wurden Hybridfunktionale entwickelt. Dieser Ansatz kombiniert die DFT mit der Hartree-Fock-Methode, indem ein Teil des exakten Hartree-Fock-Austauschs zum DFT-Austauschkorrelationsfunktional hinzugefügt wird. Der Vorteil dieser Beimischung liegt darin, dass der Hartree-Fock-Austausch die Selbstwechselwirkung der Elektronen eliminiert, ein Problem, das in reinen DFT-Berechnungen auftreten kann.

BHandHLYP-Dichtefunktional

Das erste verwendete Hybridfunktional in dieser Bachelorarbeit ist das BHandHLYP-Dichtefunktional. Half-and-Half-Funktionale sind eine spezielle Art von Hybridfunctionalen in der Dichtefunktionaltheorie. Traditionell bezieht sich "Half-and-Half" auf die Mischung von lokalen (DFT-basierten) und nicht-lokalen (Hartree-Fock-basierten) Austauschbeiträgen in einem Verhältnis von 50:50. Diese Funktionaltypen kombinieren die Elektronendichtekorrektur der DFT mit der exakten Austauschbehandlung der Hartree-Fock-Theorie, um eine bessere Genauigkeit bei bestimmten Systemen zu schaffen.

$$E_{XC}^{BHandHLYP} = 0,5 \cdot E_X^{HF} + 0,5 \cdot E_X^{LSDA} + 0,5 \cdot \Delta E_X^{Becke88} + E_C^{LYP}$$

BH-LYP-Funktional

In dieser Arbeit wird als zweites Hybridfunktional bei den DFT/MRCI-Rechnungen das BH-LYP Funktional verwendet. Das BH-LYP Funktional kombiniert zur Hälfte den Hartree-Fock Austausch und zur anderen Hälfte eine Mischung aus B88-Austausch, LDA-Austausch sowie einem LYP-Korrelationsterm. Diese Zusammensetzung macht es zu einem flexiblen und vielfach einsetzbaren Funktional, insbesondere wenn eine ausgewogene Behandlung von Austausch und Korrelation erforderlich ist.¹⁷

¹⁵ (R. O. Jones, O. Gunnarsson, 1989)

¹⁶ (Reiner M. Dreizler, Eberhard K. U. Gross, 1990)

¹⁷ (Becke, A. D., 1988)

$$E_{XC}^{BHandLYP} = \frac{1}{2} \cdot E_X^{HF} + \frac{1}{2} \cdot (E_X^{B88}[\rho] + E_X^{LDA}[\rho]) + E_C^{LYP}[\rho]$$

Die Austauschsterme in BHandLYP und BH-LYP sind identisch. Sie können hier als identisch betrachtet werden.

3.5 TDDFT

Die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) erweitert die DFT, indem sie die Zeitabhängigkeit der Elektronendichte unter dem Einfluss externer Felder untersucht. Basierend auf dem Runge-Gross-Theorem, einem Analogon zum Hohenberg-Kohn-Theorem, beschreibt TDDFT, wie äußere Felder die Elektronendichte und damit die Eigenschaften eines Systems beeinflussen. TDDFT ist besonders nützlich für die Untersuchung großer Molekülsysteme, wo traditionelle wellenfunktionsbasierte Methoden zu rechenintensiv wären. Allerdings hat TDDFT bekannte Einschränkungen, insbesondere bei der Berechnung der Anregungsenergie von Charge-Transfer-Übergängen, die aus der unzureichenden Beschreibung der langreichweitigen Wechselwirkungen resultieren.^{18 19}

3.6 MRCI

Die Multireferenzkonfigurationswechselwirkung (MRCI) ist eine quantenchemische Methode, die für eine genauere Berechnung der Energie eines molekularen Systems verwendet wird. Sie basiert auf der Linearkombination von Konfigurationszustandsfunktionen (CSFs), die verschiedene mögliche Anordnungen der Elektronen im System repräsentieren. Durch die Variation und Optimierung der Koeffizienten dieser Funktionen wird eine verbesserte oder manchmal, bei einer vollständigen Basis, sogar exakte Bestimmung der Energie des Systems erreicht. MRCI ist besonders nützlich in Situationen, in denen Einfachreferenzmethoden wie SDCI unzureichend sind, beispielsweise in stark korrelierten oder elektronisch angeregten Zuständen.²⁰

$$\Psi_{CI} = c_0 \Psi_0 + \sum_a^{\text{occ}} \sum_r^{\text{virt}} c_a^r \Psi_a^r + \sum_a^{\text{occ}} \sum_b^{\text{occ}} \sum_r^{\text{virt}} \sum_s^{\text{virt}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs}$$

Ein wesentlicher Vorteil ist die systematische Verbesserung der Ergebnisse durch Erweiterung der Orbitalbasis, was eine stetige Steigerung der Genauigkeit bis hin zur Full CI ermöglicht und somit die exakte Energie innerhalb der gewählten Basis liefert. Ab initio MRCI ist sehr rechenintensiv, beschränkt sich auf kleinere Moleküle und erfordert eine sorgfältige Auswahl der Basis und der Referenzkonfigurationen.

¹⁸ (M.A.L. Marques, E.K.U. Gross, 2004)

¹⁹ (Andreas Dreuw, Martin Head-Gordon, 2005)

²⁰ (Stefan Grimme, Mirko Waletzke, 1999)

3.7 DFT/MRCI

DFT/MRCI ist eine Methode, die darauf abzielt, die statische und dynamische Elektronenkorrelation zu beschreiben, wobei Full CI als Ideal dient. Während Full CI an sich rechenaufwendig und für die Praxis oft ungeeignet ist, ermöglicht die Kombination aus DFT und MRCI eine praktikablere Lösung. DFT wird verwendet, um die dynamische Korrelation zu modellieren, während MRCI die statische Korrelation abdeckt. Um eine Doppelzählung der dynamischen Korrelation zu verhindern, wird die Hamilton-Matrix in MRCI parametrisiert.²⁰ Dieser Ansatz eignet sich besonders für die Energieberechnung von großen Molekülen und Charge-Transfer-Zuständen²¹ und bietet eine Fehlermarge zwischen 0,2-0,3 eV, was eine angemessene Genauigkeit für viele Anwendungen darstellt.²⁰

In dieser Bachelorarbeit wurde der Hamilton-Operator R2022²² verwendet, der als direkte Weiterentwicklung seiner Vorgänger gedacht ist. Während sein Vorgänger, der R2018²³, speziell für die präzise Berechnung von Anregungsenergien in Übergangsmetallkomplexen entwickelt wurde, bringt R2022 weitere Verbesserungen, insbesondere in der Berechnung von doppelt angeregten Zuständen.

3.8 Lösungsmittelleffekte

Lösungsmittelleffekte, modelliert durch Methoden wie das Polarizable Continuum Model (PCM)²⁴, sind entscheidend für das Verständnis und die Vorhersage des Verhaltens von Molekülen in verschiedenen Umgebungen. Sie beeinflussen eine Vielzahl von Moleküleigenschaften wie Reaktionsgeschwindigkeiten, Bindungslängen, Dipolmomente sowie Absorptions- und Emissionsverhalten.²⁵ ²⁶ Die Wechselwirkung zwischen Molekül und Lösungsmittel hängt stark von ihrer beider Polarität ab. Polare Moleküle werden in polaren Lösungsmitteln stabilisiert, während unpolare Moleküle in solchen Umgebungen tendenziell destabilisiert werden. Die Polarität des Lösungsmittels wird oft durch die Dielektrizitätskonstante ϵ quantifiziert. Die Kontinuum-Modelle, wie PCM, nutzen die Poisson-Gleichung, um das elektrostatische Potential $\phi(r)$ in Beziehung zur Ladungsdichte $\rho(r)$ und Dielektrizitätskonstante ϵ zu setzen, und bieten so eine theoretische Grundlage für das Verständnis der Lösungsmittelleffekte auf molekularer Ebene.

$$\nabla^2 = -\frac{4\pi\rho(r)}{\epsilon}$$

Im PCM-Modell wird das Molekül in eine Kavität eingebettet, die durch die van-der-Waals-Radien der Atome geformt wird. Diese Kavität stellt den Raum dar, in dem sich das Molekül im Lösungsmittel befindet. Umgeben wird die Kavität von einem Gitternetz, das mit Ladungen

²¹ (Daniel Escudero, Walter Thiel, 2014)

²² (Dennis Ralph Dombrowski, 2022)

²³ (Adrian Heil et al., 2018)

²⁴ (S. Miertuš et al., 1981)

²⁵ (Reichardt, Prof. Dr. phil. Christian, 1981)

²⁶ (Heinz Langhals, 1981)

belegt ist und das Lösungsmittel simuliert. Dieses Netz besteht aus vielen kleinen, einheitlich geformten Elementen wie Dreiecken, wodurch die mathematische Integration über komplexe Oberflächen vereinfacht wird.²⁷ Die Interaktion zwischen Molekül und Gitternetz ermöglicht es, die gegenseitige Polarisierung von Molekül und Lösungsmittel zu modellieren, und bildet so die Wechselwirkung des Moleküls mit dem realen Lösungsmittel nach.

3.9 EPC

In der Quantenchemie sind effektive Kernpotentiale (ECPs) oder Pseudopotentiale ein nützliches Werkzeug, besonders wenn es um die Berechnung von schweren Atomen wie Übergangsmetallen geht. Diese Atome haben eine große Anzahl an Elektronen, jedoch ist es zu aufwendig, alle Elektronen mit Gaußfunktionen zu approximieren. Stattdessen wird ein effektives Potential genutzt, um die weniger relevanten inneren Elektronen zu berücksichtigen, während die Wechselwirkungen mit den Valenzelektronen beibehalten werden. Diese Methode reduziert erheblich die Anzahl der benötigten Gaußfunktionen und ermöglicht es, die Berechnungen effizienter zu gestalten.

Pseudopotentiale operieren unter einigen wichtigen Annahmen. Eine davon ist die Frozen-Core-Approximation²⁸, welche besagt, dass die Elektronen im Atomrumpf als statisch und nicht polarisierbar betrachtet werden, und dass keine Übergänge zwischen Kern- und Valenzniveaus stattfinden. Zudem wird angenommen, dass die Valenzfunktionen orthogonal sind. ECPs berücksichtigen auch skalarrelativistische Effekte, die insbesondere bei schweren Atomen signifikant sind. Die starke elektrostatische Anziehungskraft der Kerne dieser Atome führt dazu, dass die Rumpfelektronen stark angezogen werden, was zur Kontraktion der s- und einiger p-Orbitale führt. Diese Kontraktion ermöglicht es den inneren Elektronen, die Kernladung effektiver abzuschirmen, was wiederum zur energetischen Erhöhung der übrigen Orbitale führt.

²⁷ (Benedetta Mennucci, 2012)

²⁸ (Edward S. Sachs et al., 1975)

4 Technische Details

Die unterschiedlichen Strukturen des Komplexes wurden mit Avogadro²⁹ erstellt und im „xyz“-Format gespeichert. Für alle oben genannten Geometrieoptimierungen wurden grundsätzlich die kartesischen Koordinaten verwendet. Sämtliche Geometrieoptimierungen und Frequenzanalysen des Zn-BDSe-CAAC-Komplexes im Grundzustand und in den angeregten Zuständen wurden mit dem Programm Gaussian 16³⁰ durchgeführt. Die Dichlormethan-Umgebung wurde mithilfe des Polarizable Continuum Models (PCM)²⁷ modelliert. Zuerst wurden die Grundzustandsgeometrien des planaren und des queeren Konformers optimiert, wobei das BHandHLYP-Dichtefunktional³¹ verwendet wurde. Der Basissatz für die Atome von Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff war def2-SV(P)³². Für Zink wurden die skalarrelativistischen effektiven ECP10MDF-Kernpotentiale³³ in Kombination mit dem Basissatz 10mdf-6s5p3d³³ verwendet. Für Selen kamen die skalarrelativistischen effektiven ECP10MDF-AVDZ-Kernpotentiale³³ mit dem Basissatz 5s4p3d³³ zum Einsatz. Für die anschließende Frequenzanalyse wurden die gleichen Methoden und Basissätze für die einzelnen Atome verwendet. Mit Gaussian 16³⁰ wurde anschließend die Punktladungsberechnung durchgeführt, und die generierte 'pointcharges.log'-Datei wurde mit dem Programm prepPointcharges.py in das für define passende Format umgeschrieben. Daraufhin wurde die „coord“-Input-Datei für define mithilfe von „x2t“ aus der „xyz“-Datei der optimierten Struktur erstellt. Mit define wurden die Parameter für die Einzelpunktrechnung mit Turbomole (DSCF-Rechnung) eingestellt, einschließlich des BHandHLYP-Funktional³⁴, der Basissätze³³, der Kernpotentiale³³ und der Auxilarbasen³⁵. Die Basissätze und Kernpotentiale unterscheiden sich nicht von denen aus der Geometrieoptimierung. Als Auxilarbasen für Zink und Selen wurde TZVP³⁵ verwendet. Mit der DSCF-Rechnung werden die virtuellen Kohn-Sham-Orbitale generiert, die für das Konstruieren der CI-Wellenfunktion bei der MRCI-Rechnung entscheidend sind. Anschließend wird die Berechnung der elektronischen Zustände mit DFT/MRCI durchgeführt, dazu wird das BH-LYP-Hybridfunktional³⁴ verwendet. Die Berechnung der vertikalen Anregungsenergie für jeweils zehn angeregte Singulett- und Triplett-Zustände erfolgte anhand der optimierten Geometrien unter Verwendung des MRCI-Verfahrens. Dabei wurde der R2022-Hamilton-Operator²² angewendet, zusammen mit einem Selektionsschwellenwert von esel=0.8 E_h und einem Parametersatz dftparam=short. Zusätzlich zu den zehn berechneten Singulett-Zuständen wurde eine weitere Berechnung mit mehr Wurzeln an der Grundzustandsgeometrie durchgeführt.

Im zweiten Abschnitt der praktischen Arbeit wurden die Geometrien der angeregten Zustände optimiert, gefolgt von der Berechnung ihrer elektronischen Zustände mittels DFT/MRCI. Die Parameter, die für die Geometrieoptimierung, Frequenzanalyse, Punktladungsberechnung und Einzelpunktrechnung verwendet wurden, blieben konsistent mit jenen der Grundzustandsgeometrie. Die vertikalen Anregungsenergien wurden in Einzelpunktrechnungen mit DFT/MRCI bestimmt. Für die Optimierung der S₁-Geometrien wurde die Methode der

²⁹ (Marcus D Hanwell et al., 2012)

³⁰ (Frisch, M. J. et al., 2016)

³¹ (Susi Lehtola et al., 2021)

³² (Ansgar Schäfer et al., 1992)

³³ (Detlev Figgen et al., 2005)

³⁴ (Axel D. Becke, 1993)

³⁵ (Karin Eichkorn et al., 1997)

zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) herangezogen. Bei den T1-Geometrien kam neben der TDDFT zusätzlich die Tamm-Dancoff Approximation (TDA) zum Einsatz.

5 Ergebnisse und Auswertung

5.1 Grundzustände

Grundzustand-Minima

Das Zn-Diselenat-CAAC-Komplex kann unterschiedliche Konformere annehmen, die sich hauptsächlich in der Orientierung des BDSe-Liganden unterscheiden. Diese unterschiedliche Anordnungen des BDSe-Liganden basieren auf der Rotation des Diederwinkels (N-C-Zn-Se) zwischen 0° und 90° . Der Begriff "planar" wird verwendet, um eine Molekülkonformation mit einem Diederwinkel von 10° zu beschreiben und die Bezeichnung "queer" wird für die Konformation mit einem Diederwinkel von 40° verwendet. Diese zwei möglichen Konformationen sind in Abbildung 4 zu sehen.

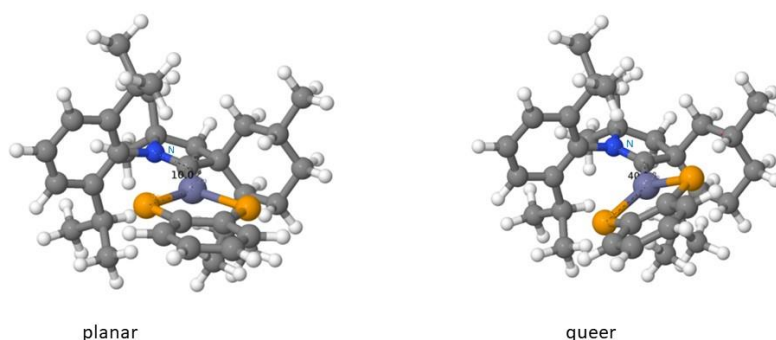


Abbildung 4: Die planare und queere Konformationen bei der Änderung des Diederwinkels

Für die Queer- und Planar-Konformere wurde eine Frequenzanalyse durchgeführt, die für die beiden Geometrien Minima nachgewiesen hat. Anders als für Zn-BDT-CAAC konnte für das Ortho-Konformer des Zn-BDSe-Komplexes dagegen kein Minimum gefunden werden. Die Grundzustandsenergien der existierende Konformere sind in Tabelle 1 aufgeführt und miteinander verglichen.

Tabelle 1: Vergleich der Grundzustandsenergien der S_0 -Queer- und S_0 -Planar-Geometrien in E_h , gemessener Diederwinkel (N-C-Zn-Se), Energiedifferenz zwischen den beiden Grundzustände in kJ/mol und eV.

Konformer Name	Diederwinkel [°]	S_0 -Energy [E_h]	ΔE [kJ/mol]	ΔE [eV]
Queer	40	-2311.725163	0	0
Planar	10	-2311.724388	1.9298	0.02

Diese Strukturen, die als stabil und energetisch günstig für die Anordnung der Atome des Übergangsmetallkomplexes bezeichnet sind, haben die Eigenschaft ineinander überzugehen, wobei ein Gleichgewicht entsteht, weil die Energiedifferenz zwischen ihren Grundzuständen nicht größer als 3 kJ/mol ist. Das Queer-Konformer der S_0 -Geometrie hat die niedrigste Gesamtenergie von -2311,725163 E_h. Die Energiedifferenz mit der Gesamtenergie des S_0 -Planar-Konformers beträgt nur 0,02 eV. Von besonderem Interesse sind die Bindungslängen und -winkel, in denen das Zink-Atom vorhanden ist. Bei dem Queer-Konformer beträgt die Bindungslänge zwischen dem Zink und an dem CAAC-Ligand positionierten Carben-Kohlenstoff 2,07 Å. Diese koordinative Bindung ist mit 0,01 Å kürzer als die des Planar-Konformers (2,08 Å). Diese koordinative Bindung zwischen Zink und dem CAAC-Carben ist die eigentliche Rotationsachse.

Anregungen an der Grundzustandsgeometrie

Für die optimierten S_0 -Queer und S_0 -Planar-Geometrien wurden DFT/MRCI-Rechnungen durchgeführt. Die vertikalen Anregungsenergien der ersten 10 angeregten Singulets und Triplets wurde kalkuliert und der Charakter der Anregungen bestimmt. Eine vollständige Auflistung der Daten befindet sich im Anhang. In Tabelle 2 sind der Anregungscharaktere, die Energiedifferenz mit dem Grundzustand und die Oszillatorstärke für die Absorption der ersten 5 angeregten Zustände für die beiden Multiplizitäten des Queer-Konformers aufgelistet, in Tabelle 3 für Planar. Die Art der Ladungsübertragungen (charge transfers) innerhalb des Komplexes für Planar unterscheiden sich nicht von dem Queer.

Tabelle 2: Gezeigt sind die vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der ersten fünf Singulets und Triplets des S_0 -Queer-Konformeres (DFT/MRCI)

Zustand	ΔE [eV]	Wellenlänge [nm]	Oszillatorstärke	Charakter	Von	Zu
S_0	0,00					
S_1	3,28	378	0,04130	LLCT $\pi\pi^*$	BDSe	CAAC-Carben
S_2	3,66	339	0,00581	LLCT $\pi\pi^*$	BDSe	CAAC-Carben
S_3	4,00	310	0,03552	LLCT $n\pi^*$	BDSe	CAAC-Carben
S_4	4,41	281	0,02218	LC (BDSe)	BDSe	BDSe
S_5	4,45	279	0,04983	LC (BDSe)	BDSe	BDSe
T_1	3,21			LLCT $\pi\pi^*$	BDSe	CAAC-Carben
T_2	3,61			LLCT $\pi\pi^*$	BDSe	CAAC-Carben
T_3	3,84			LC (BDSe)	BDSe	BDSe

T ₄	3,94			LLCT $n\pi^*$	BDSe	CAAC-Carben
T ₅	4,05			mixed LC (CAAC) mit LMCT	CAAC und Metal	CAAC

Tabelle 3: Gezeigt sind die vertikalen Anregungsenergien und Charakterisierung der ersten fünf Singulets und Triplets des S₀-Planar-Konformer (DFT/MRCI)

Zustand	ΔE [eV]	Wellenlänge [nm]	Oszillatorstärke	Charakter	Von	Zu
S ₀	0,00					
S ₁	3,23	384	0,05394	LLCT $\pi\pi^*$	BDSe	CAAC-Carben
S ₂	3,61	344	0,00904	LLCT $\pi\pi^*$	BDSe	CAAC-Carben
S ₃	3,92	316	0,00458	LLCT $n\pi^*$	BDSe	CAAC-Carben
S ₄	4,39	283	0,02964	LC (BDSe)	BDSe	BDSe
S ₅	4,40	282	0,04394	LC (BDSe)	BDSe	BDSe
T ₁	3,15			LLCT $\pi\pi^*$	BDSe	CAAC-Carben
T ₂	3,56			LLCT $\pi\pi^*$	BDSe	CAAC-Carben
T ₃	3,83			LC (BDSe)	BDSe	BDSe
T ₄	3,90			LLCT $n\pi^*$	BDSe	CAAC-Carben
T ₅	4,04			mixed LC (CAAC) mit LMCT	CAAC und Metal	CAAC

Der erste Singulett und der erste Triplett haben den Charakter von einem LLCT ($\pi\pi^*$) von dem BDSe-Ligand zu dem CAAC-Carben, wobei der Carben-Kohlenstoff seine π -Akzeptor Eigenschaft zeigt. Ein Elektron geht von dem HOMO des BDSes zu dem LUMO des Carbens. Das Carben ist elektronenarm und deshalb nimmt gern das Elektron in seinem LUMO auf. Diese Anregung ist typisch für aromatische, heterocyclische, stabile Carbene wie CAAC^{Menth}. Die S₂ und T₂ sind auch

LLCT ($\pi\pi^*$) Zustände, mit dem Unterschied, dass die Elektronenübertragung von HOMO-1 zum LUMO stattfindet. Die ersten Unterschiede in dem Charakter treten für S_3 und T_3 auf. Ein Energievergleich zwischen dem S_3 und T_3 der beiden Grundzustand-Geometrien kann von Diagramm 1 entnommen werden.

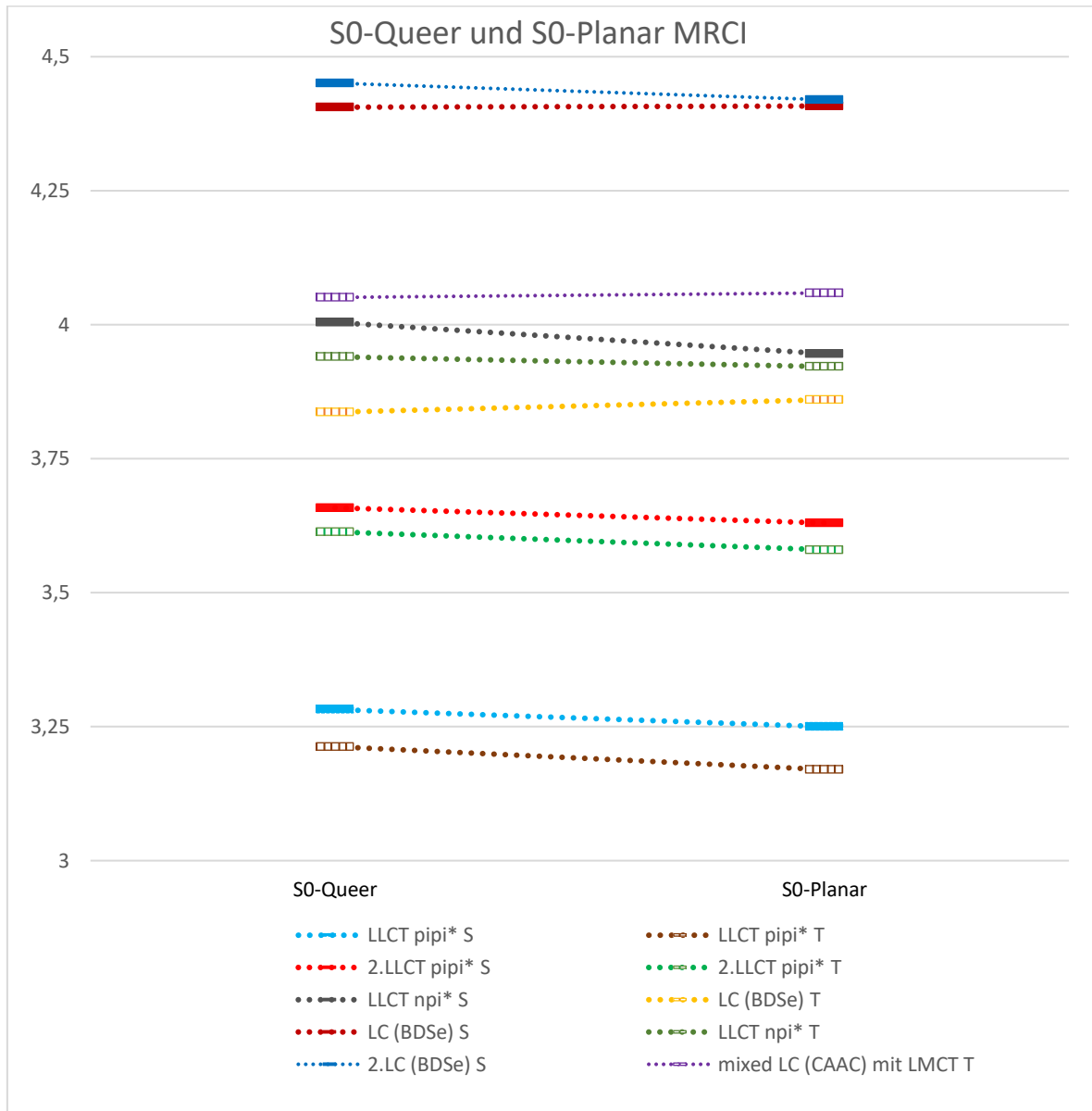


Diagramm 1: Vertikale Anregungsenergien aus der MRCI-Rechnung an den S_0 -Queer- und Planar-Geometrien. Gezeigt sind die ersten fünf angeregten Singulett- und Triplett-zustände, für eine bessere Übersichtlichkeit sind die Grundzustände nicht aufgetragen, Singulettts sind als durchgezogene Linien und Triplettts als gestrichelte Linien dargestellt.

Andere Tendenz zu sehen ist, dass die LLCT-Übergänge bei der Anregung energetisch tiefer abgesenkt als die LC-Übergänge sind. Beobachtet wird auch, dass der ersten LC des Planar-Konformerer mit 0,02 eV energetisch höher als der von dem Queer-Konformer sich befindet. Die beobachtete Tendenz zeigt, dass der Übergang LLCT ($n\pi^*$) auf einem höheren

Energieniveau liegt als der LLCT ($\pi\pi^*$) Übergang. Der erste S-LLCT ($n\pi^*$) ist bei der Quer-Struktur mit 0,05 eV energetisch höher angehoben als der bei der Planar-Struktur des Komplexes. Der ersten S-LC (CAAC) kommt gemischt mit einem LMCT mit einer Verschiebung der Elektronendichte zu dem elektronenarmen Carben-Kohlenstoff erst nach den ersten fünf Singulettts und entspricht S_6 . Die Besonderheit ist, dass der T_3 in der S_0 -Quer- und S_0 -Planar-Geometrien einen LC (BDSe)-Anregungscharakter und nicht einen LLCT ($n\pi^*$) wie S_3 besitzt. Das wurde in Abbildung 5 mit Hilfe der Elektronendichtedifferenzen gezeigt. Die Elektronendichtedifferenzen, die bei dem S- und T-2.LLCT ($\pi\pi^*$) entstehen, sind identisch mit der bei dem S- und T-LLCT ($\pi\pi^*$), deswegen sind diese nicht aufgezeichnet.

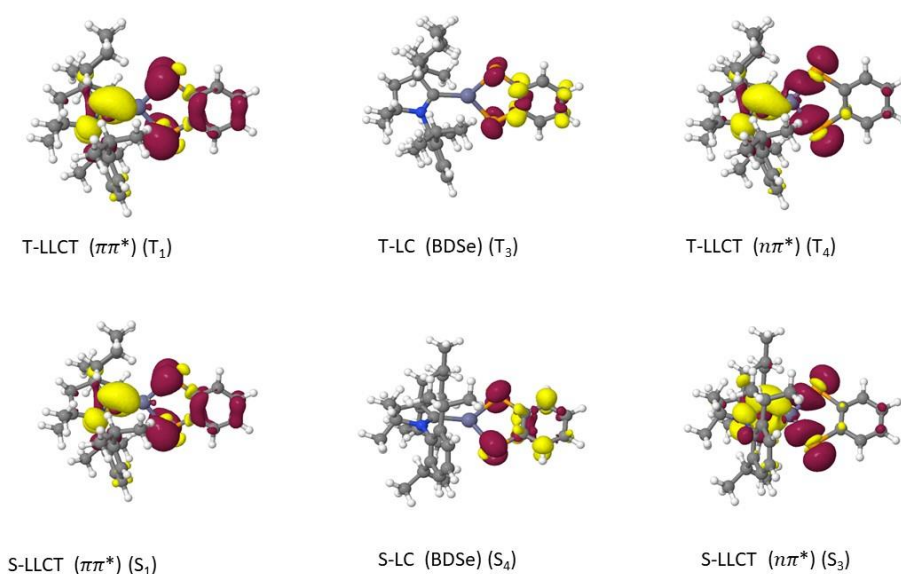


Abbildung 5: DFT/MRCI Elektronendichtedifferenz mit einem Cutoff von +/- 0,002 für die S_0 -Quer-Geometrie, Migration der Elektronendichte. Rot spricht für die Bereiche, aus dem Elektronen verloren sind. Gelb dagegen zeigt, zu welchen Positionen gehen die Elektronen

T_4 entspricht den LLCT ($n\pi^*$) von BDSe zu dem CAAC-Carben. S_4 wird als eine LC (BDSe) charakterisiert. Für das Quer-Konformer liegt die Energiedifferenz zwischen den S_3 und T_3 bei 0,1674 eV und zwischen den S_5 und T_5 bei 0,3999 eV. Der direkten Vergleich der Singulett-Energien dieser Geometrie miteinander zeigt, dass je energetisch höher das Energieniveau ist, desto kleiner wird die Energielücke zwischen den zwei aufeinander liegenden Singulett-Zuständen und desto unwahrscheinlicher findet anschließend die Fluoreszenz aus diesem angeregten Zustand statt. Auf diesem Grund fluoresziert der Komplex grundsätzlich nur bei der Rückkehr von S_1 zu S_0 . Die niedrigste LC-Zustand ist ein Triplet (T_3), bei dem die Ladungsübertragung in dem Bereich des BDSe-Ligands passiert. Dieses Triplet liegt mit 0,22 eV höher als das T-LLCT ($\pi\pi^*$) (T_2) unter ihm. Bei dem S-LLCT ($n\pi^*$) (S_3) gehen die Elektronen aus einem nichtbindenden n-Orbital des BDSes in das antibindende π^* -Orbital des CAAC-Carbens. Weiter interessant ist die Beteiligung des LMCTs von dem Zink zu den CAAC-Carben bei der Ladungsübertragung, die zum T_5 und S_6 führt. S_5 besitzt einen LC (BDSe)-Charakter.

Absorption

Die Absorptionsspektren wurden unter Verwendung der Oszillatorstärken und Wellenlängen der angeregten Zustände grafisch dargestellt. Die Intensität entspricht hierbei der Oszillatorstärke, wobei der Peak mit der größten Intensität als 1 normiert wird und alle anderen Peaks sich entsprechend diesem normierten Peak proportional verhalten. Anregungen aus höheren Zuständen zeigen sich bei kleinere Wellenlängen, da für diese mehr Energie benötigt wird. In der Abbildung 6 sind die Absorptionsspektren der planaren und der queeren Strukturen gemeinsam dargestellt.

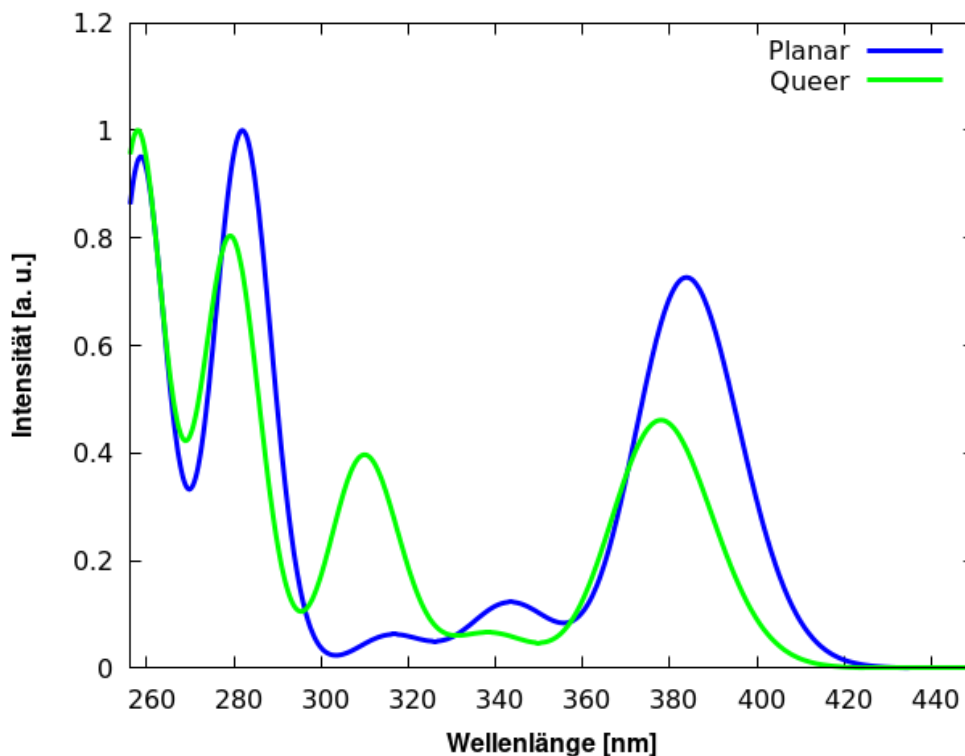


Abbildung 6: Absorptionsspektren der S_0 -Planar-Geometrie und S_0 -Querr-Geometrie, eine Gaussverbreiterung von 0,1 eV wurde vorgenommen

Die Charakteristika der Anregungen sind für beide Konformere identisch. S_1 entspricht einem LLCT ($\pi\pi^*$)-Zustand von einem bindenden π -Orbital am BDSe (HOMO) zu dem antibindenden π^* -Orbital der Stickstoff-Carben-Kohlenstoff-Bindung (LUMO) und ist im Queer-Konformer bei einer Wellenlänge von 378 nm zu identifizieren. Die Erwartung, dass die Oszillatorstärke eines S_1 -LLCT($\pi\pi^*$)-Übergangs am höchsten ist, wenn Donor und Akzeptor in einer koplanaren Ausrichtung vorliegen, wurde bestätigt.⁹ Der zweite Peak erscheint bei 339 nm mit einer geringen Intensität aufgrund der niedrigen Oszillatorstärke von 0,00581. Der Charakter dieser Anregung ist LLCT($\pi\pi^*$) von BDSe zu CAAC-Carben, wobei die Ladungsübertragung vom HOMO-1 zum LUMO stattfindet. Der dritte Peak weist ebenfalls einen LLCT-Charakter auf, jedoch mit dem Unterschied, dass der Ladungstransfer von dem nichtbindenden n-Orbital des Selens zu

dem antibindenden π^* -Orbital stattfindet. Aufgrund der höheren benötigten Energie liegt dieser Peak bei einer kürzeren Wellenlänge im Spektrum. Der vierte Peak manifestiert sich durch die Überlagerung der beiden Zustände S_4 und S_5 , bedingt durch ihre ähnliche energetische Lage. Beide Anregungen beinhalten Ladungsübertragungen von den beiden LCs an den BDSe-Liganden. Der entsprechende Peak ist im Wellenlängenbereich von 281-279 nm zu verorten. Der fünfte Peak repräsentiert den Zustand S_{10} , wobei die Anregung ebenfalls eine LC (BDSe) darstellt, jedoch mit einer energetischen Verschiebung nach oben. Diese Anregung hat die höchste Intensität von 1. Die gemischte Anregung von S_4 und S_5 mit LC (BDSe)-Charakter weist die zweithöchste Intensität auf.

In Blau ist das Absorptionsspektrum für den Komplex im Grundzustand für die planare Konformation aufgetragen. Der erste angeregte Zustand für die planare Konformation mit einem LLCT ($\pi\pi^*$) weist eine deutlich größere Intensität auf als der entsprechende Zustand für die queere Konformation. Die beiden Peaks befinden sich im Bereich von 378 nm bis 384 nm. S_2 zeigt einen sehr kleinen Peak aufgrund der geringen Oszillatorstärke von 0,00904. S_3 mit einem LLCT ($\pi\pi^*$)-Charakter zeigt sich als sehr schmaler Peak mit minimaler Intensität bei 316 nm. Die äußerst geringe Oszillatorstärke von 0,00458 macht diesen Peak kaum sichtbar. Die höchste Intensität von 1 oder 100 % wird der gemischten Anregung S_4 mit S_5 zugeordnet. Die Peaks, die am besten übereinstimmen, sind die S_{10} bei kürzeren Wellenlängen von 257 und 256 nm, entsprechend für planar und queer. Dies ist auf die geringe Differenz der Energieniveaus dieser Anregungen zurückzuführen, wodurch die absorbierten Energien nahezu gleich sind, was zu ähnlichen Wellenlängen führt. Ein weiterer Grund liegt darin, dass die Oszillatorstärken ebenfalls nahezu identisch sind, was die ähnlichen Intensitäten dieser Anregungen erklärt. Nach dem Vergleich der Absorptionsspektren der planaren und queeren Konformere im Grundzustand lässt sich feststellen, dass die Anregungen einen ähnlichen Charakter der Ladungsübertragungen aufweisen, jedoch aufgrund unterschiedlicher Oszillatorstärken unterschiedliche Intensitäten zeigen. Es wird bestätigt, dass die vorherrschenden Anregungstypen für beide Konformere im Grundzustand LLCT und LC sind. Aufgrund ihrer niedrigeren energetischen Niveaus im Vergleich zu LC treten die LLCT-Anregungen bei längeren Wellenlängen auf.

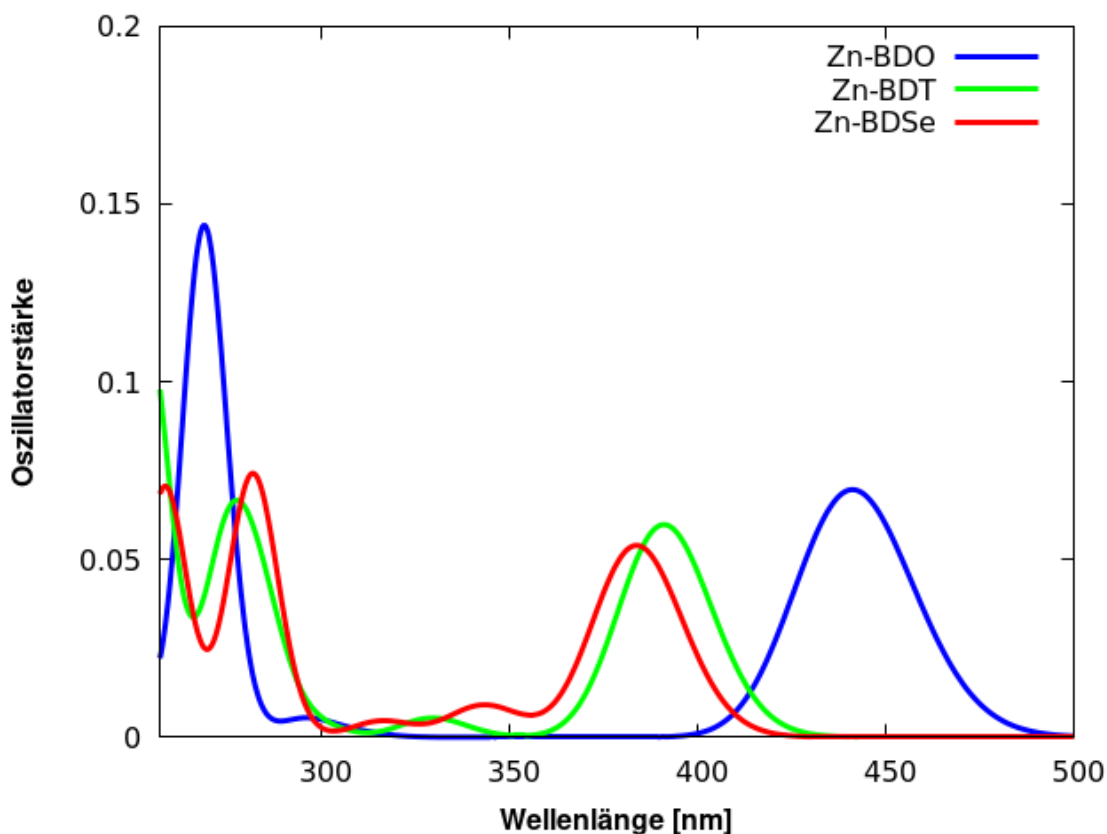


Abbildung 7: Die Absorptionsspektren von Zn-BDO, Zn-BDT und Zn-BDSe im Grundzustand für das Planar-Konformer, eine Gaußverbreiterung von 0,1 eV wurde vorgenommen.⁶

Abbildung 7 zeigt einen Vergleich der Absorptionsspektren der planaren Konformere des Zn-BDSe-CAAC, des Zn-BDT-CAAC und des Zn-BDO-CAAC in deren Grundzuständen.

Bei Zn-BDSe-CAAC ist eine markante Blauverschiebung des Peaks im S_1 -Zustand bei einer Wellenlänge von 384 nm zu erkennen. Die Elektronenübertragung erfolgt dabei vom π -Orbital (HOMO) des BDSe-Liganden zum elektronenarmen π^* -Orbital (LUMO) des CAAC-Carbens. Die Verschiebung ins Blaue für den S_1 -Zustand von Zn-BDSe deutet darauf hin, dass bei dieser Anregung eine größere Menge an Energie absorbiert wird als bei der Anregung zum S_1 bei den anderen beiden Komplexen. Diese Erwartung basiert auf der Tatsache, dass der Zn-BDSe-CAAC-Komplex aufgrund des Selens im Vergleich zu den anderen Komplexen eine höhere Elektronendichte aufweist, was zu einer Anhebung des energetischen Niveaus des HOMO führt. Diese erhöhte HOMO-Energie erfordert mehr Energie für die S_1 -Anregung. Die Oszillatorstärke der S_1 -Absorption fällt von dem Zn-BDO über den Zn-BDT zu dem Zn-BDSe ab.

Der niedrigsten Energie-Peak für das Planar-Konformer des Zn-BDT-CAAC-Komplexes liegt bei 391 nm und hat eine Oszillatorstärke von etwa 0,06. Die Elektronen werden von dem bindenden π -Orbital des BDTs (HOMO) zu dem antibindenden π^* -Orbital des CAAC-Carbens (LUMO) transferiert. Im Gegensatz zu Zn-DBSe-CAAC zeigt die zweite Anregung einen LLCT ($n\pi^*$)-Charakter anstelle des LLCT ($\pi\pi^*$)-Charakters. Die Oszillatorstärke dieser Anregung bei 330 nm ist zu gering, um im Spektrum deutlich sichtbar zu sein. Der dritte Peak charakterisiert sich mit einer Wellenlänge von 278 nm und einer Oszillatorstärke von 0,066682. Die Ladungsübertragung findet innerhalb des BDT-Liganden und bezeichnet sich als LC (BDT).

Im Planar-Konformer des Zn-BDO-Komplexes zeigt sich das erste Maximum bei 441 nm mit einer Oszillatorstärke von 0,0696265. Bei diesem Peak findet der Ladungstransfer mit dem LLCT ($\pi\pi^*$)-Charakter von BDSe (HOMO) zu CAAC-Carben (LUMO) statt. Der zweite Peak, der mit einer Oszillatorstärke von 0,00547915 kaum zu sehen ist, repräsentiert LC (BDO) und liegt bei 296 nm. Der dritte Peak weist mit einer Oszillatorstärke von 0,142925 die höchste Intensität im Spektrum auf. Diese Anregung bei 269 nm beruht auf einem weiteren Zustand lokaler Anregung am BDO sowie auf einer Ladungsübertragung vom BDO zum Zink-Atom.⁶

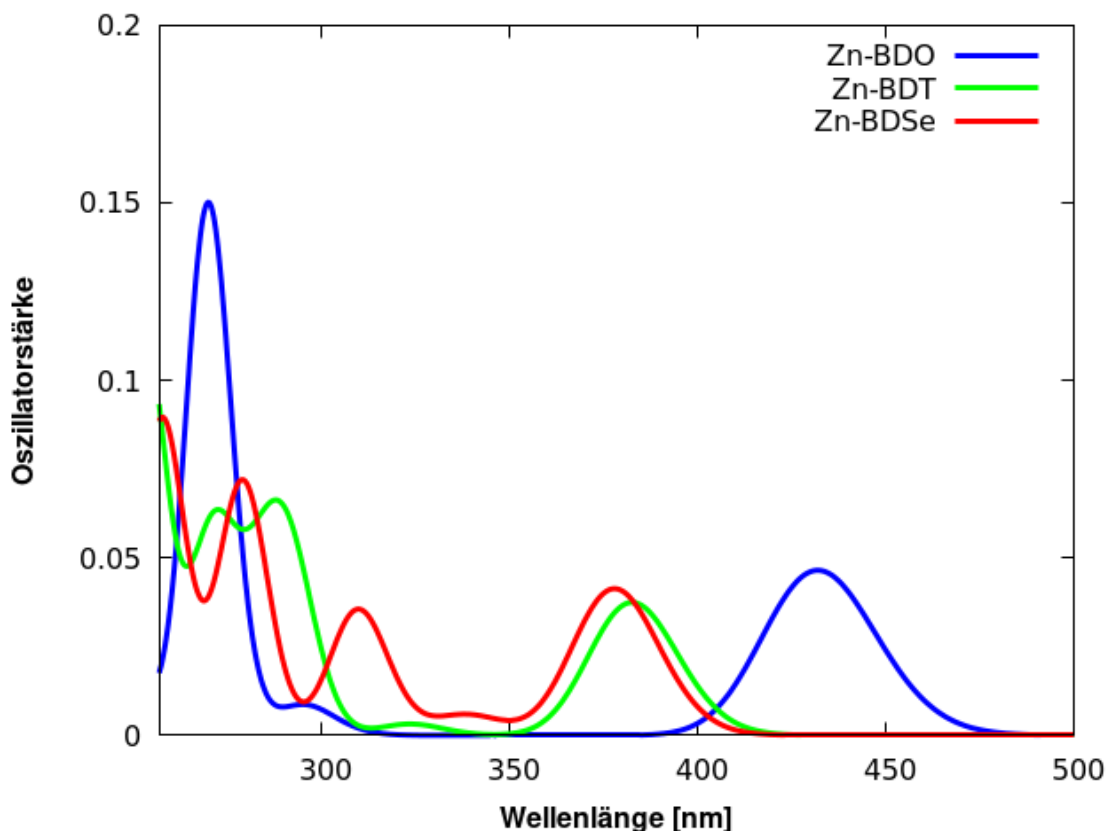


Abbildung 8: Die Absorptionsspektren von Zn-BDO, Zn-BDT und Zn-BDSe im Grundzustand für das Queer-Konformer, eine Gaussverbreiterung von 0,1 eV wurde vorgenommen⁶

Abbildung 8 zeigt die Absorptionsspektren der queeren Konformere des Zn-BDSe, des Zn-BDT und des Zn-BDO in ihren jeweiligen Grundzuständen. Die ersten Banden der drei Komplexe unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Oszillatorstärke (Intensität) und Wellenlänge (Energie). Die Differenz zwischen dem Absorptionsmaximum des langerwelligen S_1 von Zn-BDO und dem kurzwelligen S_1 von Zn-BDSe beträgt etwa 50 nm. Die Intensität variiert kaum zwischen ihnen. Der 2. LLCT ($\pi\pi^*$)- und der LLCT ($n\pi^*$)-Übergang sind im Zn-BDO-Komplex aufgrund sehr geringer Oszillatorstärke im Spektrum nicht sichtbar. Lediglich bei Zn-BDSe und Zn-BDT sind 2. LLCT ($\pi\pi^*$) und das LLCT ($n\pi^*$) im Spektrum erkennbar. Nachfolgende S_3 und S_4 mit LC (BDO)-Charakter liegen im dem Bereich zwischen 310 und 255 nm. S_3 in der Grundzustandsgeometrie von BDSe hat dem Charakter einer LLCT ($n\pi^*$) von dem nichtbindenden n-Orbital von Se an dem BDSe zu

dem antibindenden π^* -Orbital der N-CAAC-Carben-Kohlenstoff-Bindung. Bei der Ladungsübertragung sind 89 % der Elektronen am Transfer vom HOMO-2 zum LUMO beteiligt.⁶ Der intensivste Peak entspricht einer gemischten Anregung LC (BDO) und LMCT vom BDO-Liganden zum BDO-Liganden und dem Zn-Atom, mit einer Oszillatorstärke von etwa 0,15.

Vergleich mit Zn-BDT und Zn-BDO

Die Energie der ersten LLCT-Anregung in der planaren S_0 -Geometrie für Zn-BDT ist um 0,07 eV niedriger im Vergleich zur planaren S_0 -Geometrie für Zn-BDSe. LC (CAAC) tritt für die beiden Komplexe als eine gemischte Anregung, jedoch mit einem LMCT als Partner für BDSe anstelle von LLCT, in den ersten zehn Singulets und Triplets der planaren und queeren Grundzustandsgeometrien auf.⁶

5.2 Angeregte Zustände

Optimierte Geometrien der angeregten Zustände

Um die Suche nach einer Zustandsgeometrie mit den Eigenschaften für TADF fortzusetzen, wurden die Strukturen der niedrigsten angeregten Zustände optimiert. Anschließend wurden für vier LLCT-Zuständen, zwei Singulets und zwei Triplets, Minima gefunden. Für alle anderen Strukturen aus der angeregten Zuständen könnte kein Minimum nachgewiesen werden. Die LLCT-Zustände sind zwei LLCT ($\pi\pi^*$) und zwei LLCT ($n\pi^*$). Die Grundzustandsenergie von S-LLCT ($\pi\pi^*$) liegt mit 0,41 eV unter der von S-LLCT ($n\pi^*$). In Abbildung 9 sind die benannten Strukturen bildlich erfasst. Singulets und Triplets unterscheiden sich nicht in ihrer Struktur, deshalb sind nur die Singulets gezeigt.

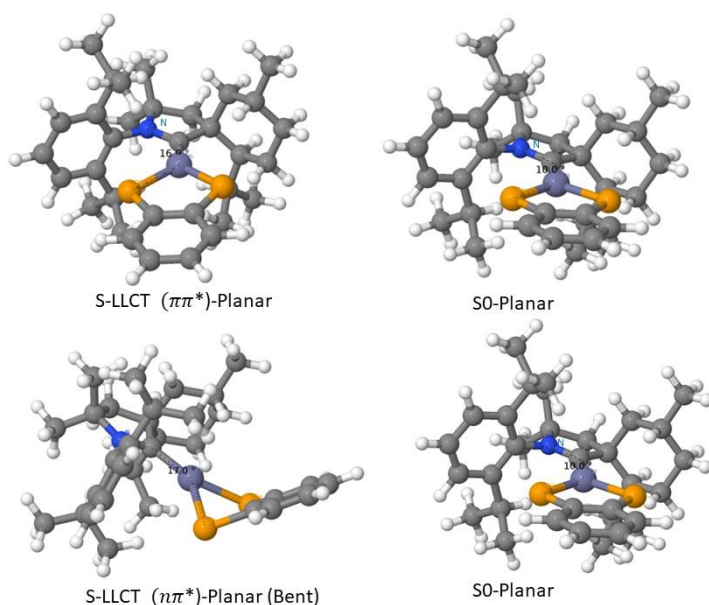


Abbildung 9: Optimierte planare Geometrien der S-LLCT ($\pi\pi^*$)- und S-LLCT ($n\pi^*$)-Zustände, im Vergleich mit S_0 -Planar.

Zu jeder Struktur ist auch der Diederwinkel angegeben. Dazu sind sie noch mit der verwandten planaren Grundzustandsgeometrie verglichen. Die S-LLCT-($\pi\pi^*$)-Planar- und S_0 -Planar-Geometrien zeigen sehr ähnliche Strukturen. Der Diederwinkel in der S-LLCT-($\pi\pi^*$)-Planar-Geometrie beträgt $16,9^\circ$, und ist somit mit $6,9^\circ$ größer als in der S_0 -Planar-Geometrie. Die optimierte S-LLCT ($n\pi^*$)-Zustandsgeometrie hat den größten Diederwinkel von 17° . Diese Struktur ist an der Position des BDSe-Liganden geknickt („bent“ auf Englisch). Der Winkel zwischen Zink, Selen und Kohlenstoff beträgt $43,4^\circ$. Die sterisch anspruchsvollen Gruppen auf beiden Seiten des CAAC-Ligands sorgen dafür, dass die geknickte Struktur in der planaren Position des BDSe-Liganden bevorzugt von dem Komplex angenommen wird. Die geknickte Struktur des BDSe-Liganden ist auch in den Zn-BDT- und Zn-BDO-Komplexen bei der optimierten planaren S-LLCT ($n\pi^*$)-Geometrie zu finden.⁶ Die zwei Selen-Atome liegen bei allen Geometrien in einer Ebene und nehmen nicht eine „twisted“ Anordnung zueinander ein.

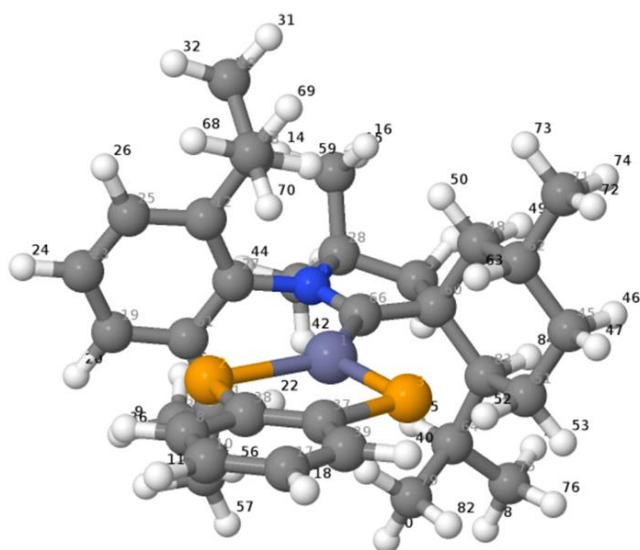


Abbildung 10: Atomnummerierung des Zink-Diselenat-CAAC-Komplexes

Tabelle 4: Bindungslängen in Å in der planaren optimierten Geometrien.

Zustandsgeometrie	Bindungslänge Zn ₁ -C ₆₆ [Å]	Bindungslänge Zn ₁ -Se ₂ [Å]	Bindungslänge Zn ₁ -Se ₃ [Å]	Bindungslänge Se ₂ -C ₃₈ [Å]	Bindungslänge Se ₃ -C ₃₇ [Å]	Bindungslänge C ₃₈ -C ₃₇ [Å]
S LLCT ($n\pi^*$)	1,92	2,52	2,5	1,91	1,92	1,39
S LLCT ($\pi\pi^*$)	1,94	2,54	2,45	1,86	1,88	1,4
S_0	2,1	2,39	2,4	1,92	1,92	1,4

Der Komplex ist in der Geometrie seiner angeregten Zuständen viel kompakter als in der Grundzustandsgeometrie. Die kürzeste Bindung zwischen CAAC-Carben und Zn liegt in der LLCT ($n\pi^*$)-Geometrie vor, und sie hat eine Bindungslänge von $1,92 \text{ \AA}$. Ein signifikanter Unterschied von 16 pm ist in Bezug auf die Grundzustandsgeometrie zu beobachten. Es ist deutlich zu erkennen, dass die kürzesten Bindungslängen in der LLCT ($n\pi^*$)-Geometrie vorliegen. Weitere interessante Bindungslängen finden sich im Anhang.

Anregungen der optimierten Zustandsgeometrien

DFT/MRCI Rechnungen wurden für die optimierten Geometrien durchgeführt. Die Tabellen mit den Energien der ersten 10 Singulets und Triplets für alle optimierten Strukturen befinden sich im Anhang. Abbildung 11 stellt die vertikalen und die adiabatische Energien der ersten drei Singulets und Triplets der nachgewiesenen Strukturen dar. Die Referenzenergie (Nullpunktsenergie) entspricht der elektronischen Energie des Grundzustands in der S_0 -Queer-Geometrie.

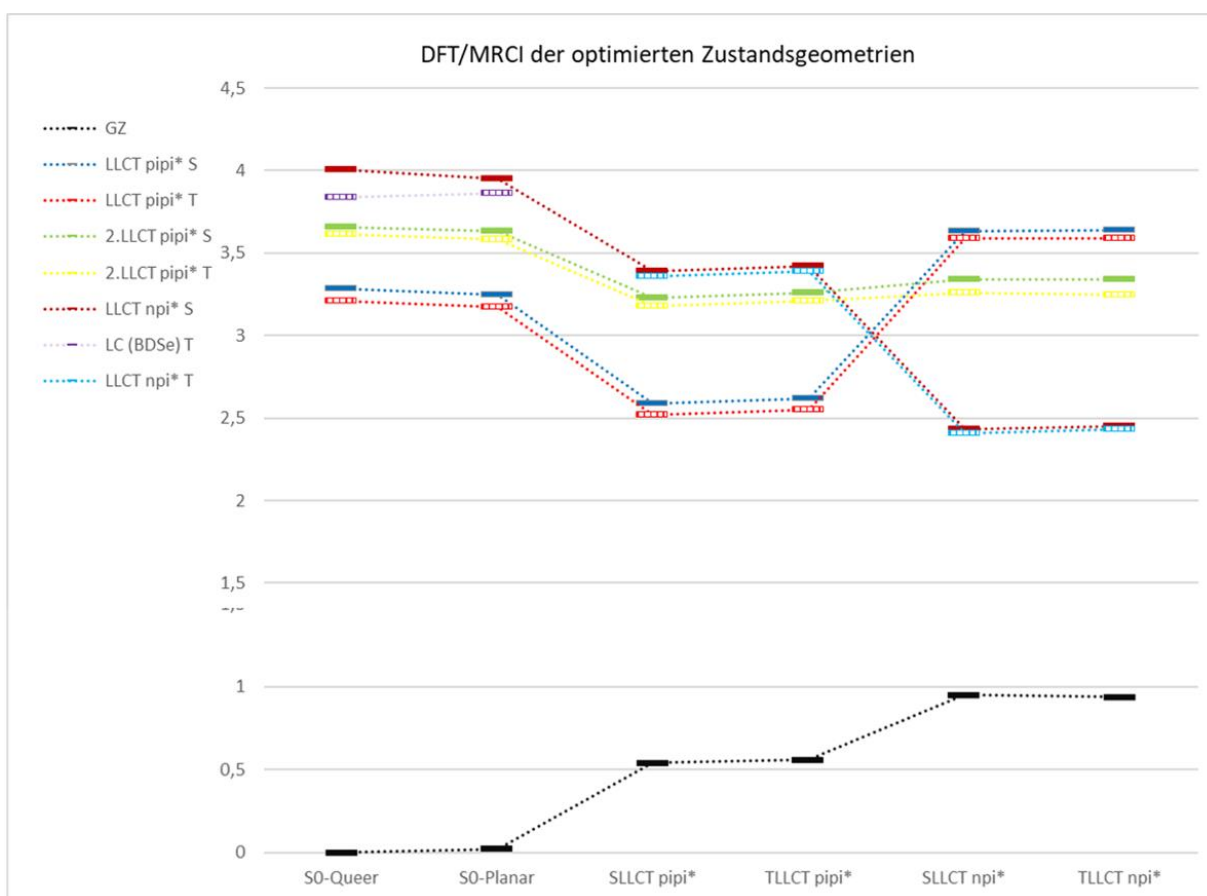


Abbildung 11: Die Ergebnisse aus dem DFT/MRCI für die ersten drei Singulets und Triplets für alle stabile Strukturen von Zn-BDSe-CAAC-Komplex

Der am stärksten energetisch abgesenkte S_1 -Zustand zeigt sich als LLCT ($n\pi^*$)-Zustand in der S LLCT ($n\pi^*$)-Geometrie. Die Energiedifferenz zwischen dem ersten Singulett und dem Grundzustand beträgt lediglich 1,48 eV. Die adiabatische Energie dieses Zustands 2,43 eV weist darauf hin, dass dieser Zustand deutlich unterhalb des S_1 -Zustands an der S_0 -Planar-Geometrie liegt. Des Weiteren ist ein S_1 -Zustand in der S-LLCT ($\pi\pi^*$)-Geometrie mit einer Energiedifferenz von 2,59 eV im Vergleich zur S_0 -GZ-Geometrie ebenfalls niedrig energetisch. Für bessere Auflösung sind die Daten auch einmal ohne die Grundzustände in Abbildung 12 gezeichnet.

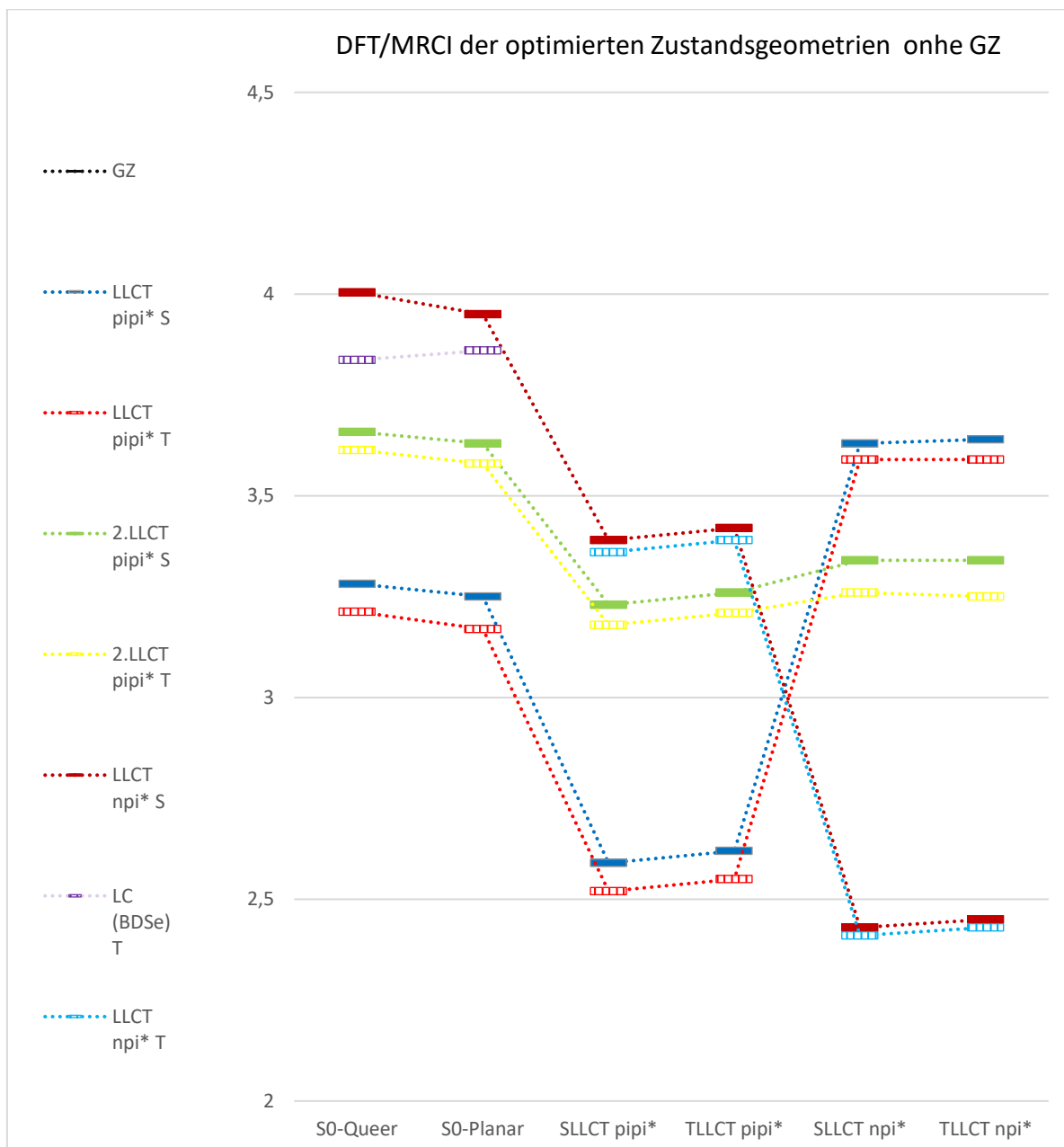


Abbildung 12: Die Ergebnisse aus dem DFT/MRCI für die ersten drei Singulett- und Triplett-Zustände ohne die Grundzustände für alle stabilen Strukturen von Zn-BDSe-CAAC-Komplex

Zudem erfolgte ein Vergleich der Energieprofile dieser angeregten Zustände untereinander. Was am stärksten auffällt, ist, dass in der optimierten S-LLCT ($n\pi^*$)-Struktur der Charakter des S_1 -Zustandes sich verändert hat. Bei der so genannten geknickten Struktur in der planaren Stellung des BDSe-Liganden verläuft die erste Singulett-Anregung von einem nichtbindenden n -Orbital am BDSe zu einem antibindenden π^* -Orbital an dem CAAC-Carben. Deren Ladungsübertragung wird als LLCT ($n\pi^*$) bezeichnet. In derselben Struktur folgt darauf der zweite angeregte Singulett-Zustand mit einem LLCT ($\pi\pi^*$)-Charakter, gefolgt von S_3 , der ebenfalls einen LLCT ($\pi\pi^*$)-Charakter aufweist. Die Energiedifferenzen dieser drei angeregten Zustände im Vergleich zum Grundzustand betragen entsprechend 1,48 eV, 2,39 eV und 2,68 eV. Durch kleine Energielücke

($E_{S_1-T_1}$) von 0,03 eV zeigt sich ein Potenzial für TADF in dieser Struktur des Komplexes. Die angeregten Zustände der T-LLCT ($n\pi^*$)-Struktur weisen einen ähnlichen Charakter wie die der S-LLCT ($n\pi^*$)-Struktur auf. Allerdings zeigen sie für S_1 und T_1 eine leichte energetische Erhöhung, während für S_2 und T_2 die Energien auf nahezu gleichem Niveau liegen. Im Gegensatz dazu sind die Energien für S_3 und T_3 abgesenkt. Der S_1 -Zustand in der S-LLCT ($\pi\pi^*$)-Geometrie ist für Experimentatoren besonders interessant, da er nicht nur energetisch tief abgesenkt liegt, sondern auch eine minimale Energielücke ($\Delta E_{S_1-T_1}$) von 0,07 eV aufweist. Seine Energiedifferenz zum Grundzustand beträgt 2,05 eV, und er weist den Charakter von LLCT ($\pi\pi^*$) auf. Der beobachtete Trend aus der Optimierung der Grundzustände setzt sich fort, wobei die LLCT-Zustände konsequent energetisch niedriger liegen als die LC-Zustände. Der S_1 -Zustand in der T-LLCT ($\pi\pi^*$)-Geometrie weist lediglich eine energetische Differenz von 0,01 eV zum S_1 -Zustand in der S-LLCT ($\pi\pi^*$)-Geometrie auf. Alle S_2 , S_3 und T_2 , T_3 befinden sich in einem Bereich von 2,30 bis 2,90 eV Abstand zum Referenzzustand. Der ersten LC kommt durch eine Ladungsübertragung innerhalb des BDSe-Liganden als Triplet in der S_0 -Queer- und Planar-Geometrien vor. Tabellen 12 und 13 in Anhang stellen die vertikale Energie, die Oszillatorstärke, den Charakter der Anregung und die Energielücke ($\Delta E_{S_1-T_1}$) für die ersten fünf Singulets und Triplets entsprechend für die S-LLCT ($n\pi^*$)- und S-LLCT ($\pi\pi^*$) dar.

In Bezug auf Triplet- und Singulett-Zustände mit höheren Energien als T_3 können LC-Ladungsübertragungen für niederenergetische Anregungen wie S_6 oder T_5 in der S-LLCT ($\pi\pi^*$)-Geometrie beobachtet werden. Diese Zustände sind jedoch für TADF nicht relevant. Der entscheidende Zustand ist S_1 . Zusammenfassend ergab die quantenchemische Untersuchung des Zn-BDSe-CAAC-Komplexes zwei Geometrien, nämlich S-LLCT-($n\pi^*$) und S-LLCT-($\pi\pi^*$), die beide einen S_1 -Zustand mit niedriger Energie und eine geringe Energielücke zum entsprechenden Triplet aufweisen. Dies deutet vielversprechend auf TADF-Eigenschaften hin, insbesondere für den emittierenden S_1 -Zustand. Die endgültige Antwort auf diese Fragen liegt jedoch in der Fluoreszenzrate, die im letzten Unterabschnitt erörtert wird.

Vergleich mit Zn-BDT- und Zn-BDO-Komplexen

Die Anregung mit LLCT ($\pi\pi^*$)-Charakter, die im Zn-BDSe-Komplex als S_1 in der S_0 -Geometrie bezeichnet wird und für die Emission verantwortlich ist, ist in der S-LLCT ($\pi\pi^*$)-Geometrie ähnlich wie beim Zn-BDT-Komplex um etwa 0,7 eV abgesenkt. Für die LLCT ($n\pi^*$)-Geometrie ist diese im Vergleich zur Grundzustandsgeometrie um 0,35 eV erhöht und entspricht dem S_3 -Zustand. Dieser Trend, zuerst eine Absenkung für die LLCT ($\pi\pi^*$)-Geometrie und dann eine Anhebung für die LLCT ($n\pi^*$)-Geometrie zu beobachten, wurde ebenfalls für den Zn-BDT-Komplex festgestellt.

Die Anregung mit LLCT ($n\pi^*$)-Charakter folgt demselben Trend wie beim BDT. Sie ist als S_3 energetisch am höchsten in der S_0 -Geometrie und wird dann in der S-LLCT ($\pi\pi^*$)-Geometrie um 0,56 eV abgesenkt. Anschließend wird sie in der LLCT ($n\pi^*$)-Geometrie weiter reduziert und entspricht dem S_1 -Zustand. Die Energiedifferenz mit der gleichen Anregung in der Grundzustandsgeometrie beträgt 1,59 eV.

Für Zn-BDO wurden keine Gemeinsamkeiten bei der Tendenz des ersten LLCT ($n\pi^*$)-Übergangs festgestellt, da dieser Übergang in diesem Komplex nicht zu den ersten fünf angeregten Zuständen gehört. Allerdings zeigt sich eine Energieabsenkung für den LLCT ($\pi\pi^*$)-Übergang in den S/T-LLCT ($\pi\pi^*$)-Geometrien auch im Zn-BDO-CAAC-Komplex. Diese Anregung wird ebenso wie in den S/T-LLCT ($n\pi^*$)-Strukturen des Zn-BDSes in den S-LLCT (Dipp)-, T-LE (BDO)- und T-LE (CAAC)-Geometrien des Zn-BDOs energetisch angehoben, wobei sie in der T-LE (CAAC)-Zustandsgeometrie das höchste Energieniveau erreicht. Die S/T-LLCT (Dipp)-Geometrien des Zn-BDOs und die S/T-LLCT ($n\pi^*$) des BDSes zeigen ähnliche geknickte Strukturen.

Der energetisch niedrigste Grundzustand in der LLCT ($\pi\pi^*$)-Geometrie gehört zum Zn-BDT-Komplex, während der energetisch höchste Grundzustand im BDSes-Komplex liegt. Die Trends für die LLCT ($\pi\pi^*$)-Anregung in allen drei Komplexen sind ähnlich, aber was besonders auffällt, ist, dass die Energie dieser Anregung im Zn-BDT-CAAC-Komplex am stärksten abgesenkt ist. Basierend auf dieser Beobachtung ist es nicht überraschend, dass der beste TADF-Emitter unter den drei Komplexen der Zn-BDT-CAAC-Komplex ist.

Ein bedeutender Aspekt bei der Verwendung dieser Komplex-Strukturen als OLED betrifft die Farbe, die von Zn-BDSes emittiert wird. Jede der beiden vermuteten Strukturen, die für TADF geeignet sein müssen, gibt Licht mit einer spezifischen Wellenlänge im sichtbaren Bereich ab. In Tabelle 5 sind die erwarteten Farben während der Fluoreszenz, die Wellenlänge, die Fluoreszenzraten sowie die entsprechenden Zustandscharakteristika verzeichnet. Zusätzlich sind die Farben und Fluoreszenzraten für die Zn-BDT- und Zn-BDO-Komplexe aus der Masterarbeit von Markus Putscher aufgeführt, um einen Vergleich zu ermöglichen und potenzielle Muster oder Trends in den Emissionseigenschaften herauszustellen.

Tabelle 5: Darstellung der emittierten Farben, der Wellenlängen und der Fluoreszenzrate für die planaren Komplexen: Zn-BDSes, Zn-BDO, Zn-BDT

Komplex	Struktur	Wellenlänge [nm]	Die Fluoreszenzrate (k_F)	Farbe
Zn-BDSes	S-LLCT ($n\pi^*$) (Bent)	840	$2,6 \cdot 10^4 \cdot s^{-1}$	infrarot
	S-LLCT ($\pi\pi^*$)	606	$9,1 \cdot 10^6 \cdot s^{-1}$	rötlich-orange
Zn-BDO	S-LLCT ($\pi\pi^*$)	853	$1 \cdot 10^7 \cdot s^{-1}$	infrarot
Zn-BDT	S-LLCT ($\pi\pi^*$)	578	$7,3 \cdot 10^6 \cdot s^{-1}$	gelb

Es ist zu erkennen, dass die geknickte Struktur von Zn-BDSes und die planare Struktur von Zn-BDO beide Licht im Infrarotbereich emittieren, nämlich bei 840 nm und 853 nm. Die alternative Struktur mit dem S-LLCT ($\pi\pi^*$)-Charakter des Zn-BDSes-Komplexes gibt Licht mit einer Wellenlänge von 606 nm ab, was eine rötlich-orangefarbene Emission darstellt. Der S-LLCT ($\pi\pi^*$)-Zustand des Zn-BDT-Komplexes zeigt eine gelbe Emission.

Wie bereits in der Einleitung betont wurde, ist eine hohe Fluoreszenzrate eine entscheidende Voraussetzung für einen effektiven TADF-Emitter. Das vielversprechende Ergebnis am Ende dieser Bachelorarbeit besteht darin, dass eine der optimierten Strukturen, die als potenzielle Kandidaten identifiziert wurden, eine ausreichend hohe Fluoreszenzrate aufweist. Diese Struktur

ist der S-LLCT ($\pi\pi^*$)-Zustand. Die Fluoreszenzrate (k_f) für den S-LLCT ($\pi\pi^*$)-Zustand in der optimierten S-LLCT ($\pi\pi^*$)-Geometrie beträgt $9,1 \cdot 10^6 \cdot s^{-1}$. Die Fluoreszenzrate (k_f) für den Übergang vom S-LLCT ($\pi\pi^*$) (S1) zurück zum Grundzustand beträgt $2,6 \cdot 10^4 \cdot s^{-1}$. Bei diesem Zustand ist die Rate zu klein. Die Fluoreszenz wird möglicherweise nicht stattfinden, sondern schnellere strahlungslose Deaktivierungsprozesse könnten dominieren. Sowohl die Zn-BDT- als auch die Zn-BDO-Komplexe erweisen sich als effektive TADF-Emitter, wobei ihre Ratenkonstanten bei $1 \cdot 10^7 \cdot s^{-1}$ bzw. $7,3 \cdot 10^6 \cdot s^{-1}$ liegen.⁶ Die Fluoreszenz-Rate des Zn-BDSe-Komplexes ist größer als die vom Zn-BDO.

6 Fazit

Die erfolgreiche Identifikation einer Struktur des Zn-BDSe-CAAC-Komplexes, die vielversprechende TADF-Eigenschaften aufweist, stellt einen bedeutenden Fortschritt dar. Die entscheidende Struktur ist die planare Konformation in der S-LLCT ($\pi\pi^*$)-Geometrie. Dieses Planar-Konformer erfüllt gleichzeitig drei wesentliche Eigenschaften für einen effizienten TADF-Emitter. Erstens weist er einen energetisch abgesenkten S_1 -Zustand auf, mit einem Energieabstand von 2,05 eV zu S_0 . Zweitens bietet die S-LLCT ($\pi\pi^*$)-Geometrie eine geringe Energielücke ($E_{S_1-T_1}$) von lediglich 0,07 eV. Drittens, und ebenso entscheidend für TADF, ist die hohe Fluoreszenzrate, die bei einem leistungsfähigen TADF-Emitter wie dem Zn-BDT-CAAC-Komplex in seiner S-LLCT ($\pi\pi^*$)-Geometrie $7,3 \cdot 10^6 \cdot s^{-1}$ erreicht und für die gefundene Struktur des Zn-BDSe sogar $9,1 \cdot 10^6 \cdot s^{-1}$ beträgt.

Problematisch ist allerdings der Befund, dass der S-LLCT ($\pi\pi^*$)-Zustand adiabatisch nicht der niedrigste angeregte Singulett-Zustand ist und strahlungslos durch IC im dem S-LLCT ($n\pi^*$)-Zustand oder durch ISC im dem T-LLCT ($n\pi^*$)-Zustand zerfallen kann.

Die übrigen fünf Strukturen mit optimierten Geometrien erfüllen nur teilweise die Anforderungen für effektives TADF. Bei zwei Strukturen, einer in der S-LLCT ($n\pi^*$)- und der anderen in der T-LLCT ($n\pi^*$)-Geometrie, sind die Fluoreszenzraten mit $2,6 \cdot 10^4 \cdot s^{-1}$ bzw. $4,1 \cdot 10^4 \cdot s^{-1}$ zu niedrig. Diese Konfigurationen zeigen geknickte Formen des BDSe-Liganden mit dem Winkel zwischen Zink, Selen und Kohlenstoff von $94,79^\circ$. In diesen verbogenen Strukturen sind die Fluoreszenzraten reduziert, was darauf hindeutet, dass für einen funktionalen TADF-Emitter ein Zusammenklappen des BDSe-Liganden vermieden werden muss. Andere Strukturen, einschließlich der T-LLCT ($\pi\pi^*$)-Geometrie sowie die beiden Konformere, planar und quer, in der Grundzustandsgeometrie, weisen einen energetisch höher liegenden S_1 -Zustand auf als die Struktur in der S-LLCT ($\pi\pi^*$)-Geometrie.

Alle untersuchten Strukturen weisen eine planare Konformation auf, charakterisiert durch Diederwinkel im Bereich von 10° bis 17° , außer bei der Struktur in der S_0 -Queer-Geometrie, die einen Diederwinkel von 40° aufzeigt. Es wurde keine Struktur identifiziert, die eine orthogonale Anordnung des BDSe-Liganden zum CAAC-Liganden darstellt. Die Vermutung besteht, dass die sterisch anspruchsvollen Substituenten am CAAC-Liganden eine Rotation zu einem orthogonaleren Konformer verhindern, was die beobachtete Begrenzung in der strukturellen Vielfalt erklären könnte. Die Anregungen von Zn-BDSe, sowohl in seinen Grundzustandsgeometrien als auch in den Geometrien seiner ersten drei angeregten Zustände, weisen einen ähnlichen Charakter der Ladungsübertragungen auf wie die von Zn-BDT. Die Veränderung der Fluoreszenzratenkonstante entspricht der Erwartung, dass die Oszillatorstärke eines S-LLCT ($\pi\pi^*$)-Übergangs bei einer koplanaren Ausrichtung der Donor- und Akzeptorliganden am höchsten ist, was zu der erhöhten Fluoreszenzrate (k_f) in der S-LLCT ($\pi\pi^*$)-Planar-Geometrie von $9,1 \cdot 10^6 \cdot s^{-1}$ führt.⁹ Nach Berücksichtigung der adiabatischen Anregungsenergien und der Fluoreszenzraten zeigt sich, dass nur der erste Singulett-LLCT ($\pi\pi^*$)-Zustand in der S-LLCT ($\pi\pi^*$)-Geometrie als emittierender Zustand durch Fluoreszenz in Betracht gezogen werden kann.

Die Substitution von Schwefel durch Selen in den Atomen hat deutliche Auswirkungen auf die Absorptionseigenschaften gezeigt, wodurch bei Anregungen gleichen Charakters unterschiedliche Wellenlängen und Intensitäten resultieren. Ein wesentlicher Unterschied

besteht darin, dass für die Anregung zum S_1 -Zustand des Zn-BDSe bei beiden Konformeren in der Grundzustandsgeometrie mehr Energie erforderlich ist als beim Zn-BDT.

In dieser frühen Phase der Untersuchung von Zn-BDSe lässt sich noch nicht abschließend feststellen, ob der Komplex als TADF-Emitter geeignet ist. Einerseits weist er ähnliche quantenchemische Eigenschaften wie der bekannte TADF-Emitter Zn-BDT auf, besonders in seiner S-LLCT ($\pi\pi^*$)-Geometrie, was auf potenzielle TADF-Qualitäten hindeutet. Andererseits erschwert die begrenzte Anzahl an stabilen Strukturen des Komplexes, bisher konnten nur sechs Geometrien optimiert werden, die umfassende Analyse weiterer potenzieller emittierender Zustände.

Obwohl bestimmte photophysikalische Eigenschaften des Zn-BDSe-Komplexes für die Verwendung als TADF-Emitter geeignet scheinen, stellt seine praktische Anwendung Herausforderungen dar. Es wird angenommen, dass der BDSe-Ligand in seiner planaren Position zur Verbiegung neigt, was dazu führt, dass die energetisch bevorzugte Struktur des Komplexes eine geknickte Form annimmt. Diese verbogene Struktur zeigt aufgrund einer niedrigen Fluoreszenzrate von $2,6 \cdot 10^4 \cdot s^{-1}$ keine Fluoreszenz bei Raumtemperatur. Dennoch könnte, falls passende Substituenten für den CAAC- und BDSe-Liganden identifiziert werden können, die ein Zusammenklappen des Liganden effektiv verhindern, die Eignung von Zn-BDSe als TADF-Emitter erneut überlegt werden.

7 Anhang

S₀-Queer-Geometrie

Tabelle 6: Die vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der ersten 10 Singulets und Triplets des Komplex in der queeren S₀-Geometrie (DFT/MRCI)

Zustand	ΔE [eV]	von	zu	Charakter
S ₀		BDSe	CaaC-Carben	LLCT (ππ*)
S ₁	3,28	BDSe	CaaC-Carben	LLCT (ππ*)
S ₂	3,66	BDSe	CaaC-Carben	LLCT (nπ*)
S ₃	4,00	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
S ₄	4,41	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
S ₅	4,45	CaaC/ Metall	CaaC	mixed LC (CaaC) mit LMCT
S ₆	4,59	BDSe	Dipp von CaaC	LLCT(ππ*)
S ₇	4,69	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
S ₈	4,76	BDSe/BDSe	Dipp von CaaC/BDSe	mixed LLCT (ππ*) mit LC (BDSe)
S ₉	4,80	BDSe	BDSe	LC(BDSe)
S ₁₀	4,83	BDSe	CaaC-Carben	LLCT (ππ*)
T ₁	3,21	BDSe	CaaC-Carben	LLCT (ππ*)
T ₂	3,61	BDSe	CaaC-Carben	LLCT (ππ*)
T ₃	3,84	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
T ₄	3,94	BDSe	CaaC-Carben	LLCT (nπ*)
T ₅	4,05	CaaC/ Metall	CaaC	mixed LC (CaaC) mit LMCT
T ₆	4,10	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
T ₇	4,21	Dipp von CaaC	Dipp von CaaC	LC (CaaC)
T ₈	4,25	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
T ₉	4,29	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
T ₁₀	4,59	BDSe	BDSe	LC (BDSe)

S₀-Planar-Geometrie

Tabelle 7: Die vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der ersten 10 Singulets und Triplets des Komplex in der planaren S₀-Geometrie (DFT/MRCI)

Zustand	ΔE [eV]	von	zu	Charakter
S ₀				

S ₁	3,23	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
S ₂	3,61	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
S ₃	3,92	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($n\pi^*$)
S ₄	4,39	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
S ₅	4,40	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
S ₆	4,57	Metall/ BDSe	CaaC-Carben	mixed LMCT mit LLCT($n\pi^*$)
S ₇	4,60	BDSe	Dipp von CaaC	LLCT ($\pi\pi^*$)
S ₈	4,71	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
S ₉	4,79	BDSe	Dipp von CaaC	LLCT ($\pi\pi^*$)
S ₁₀	4,82	BDSe	Dipp von CaaC	LLCT ($\pi\pi^*$)
T ₁	3,15	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
T ₂	3,56	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
T ₃	3,83	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
T ₄	3,90	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($n\pi^*$)
T ₅	4,04	Metall/ BDSe	CaaC-Carben	mixed LMCT mit LLCT ($n\pi^*$)
T ₆	4,09	BDSe	BDSe	LC(BDSe)
T ₇	4,17	Dipp von CaaC	Dipp von CaaC	LC (CaaC)
T ₈	4,25	BDSe	BDSe	LC(BDSe)
T ₉	4,26	BDSe	BDSe	LC(BDSe)
T ₁₀	4,50	BDSe	Dipp von CaaC	LLCT($\pi\pi^*$)

S-LLCT-($\pi\pi^*$)-Geometrie

Tabelle 8: Die vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der ersten 10 Singulets und Triplets des Komplexes in der planare S-LLCT ($\pi\pi^*$) Geometrie (DFT/MRCI)

Zustand	ΔE [eV]	von	zu	Charakter
S ₀				
S ₁	2,05	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
S ₂	2,69	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
S ₃	2,85	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($n\pi^*$)
S ₄	4,00	Metall/ BDSe	CaaC-Carben	mixed LMCT mit LLCT ($n\pi^*$)
S ₅	4,11	BDSe	Dipp von CaaC/ BDSe	mixed LLCT ($\pi\pi^*$) mit LC (BDSe)
S ₆	4,14	Dipp von CAAC	CaaC-Carben	LC (CAAC)
S ₇	4,21	Dipp von CAAC	CaaC-Carben	LC (CAAC)
S ₈	4,21	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
S ₉	4,25	BDSe	CaaC	LLCT ($\pi\pi^*$)
S ₁₀	4,44	BDSe	Dipp von CAAC	LLCT ($\pi\pi^*$)

T ₁	1,98	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
T ₂	2,64	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
T ₃	2,82	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($n\pi^*$)
T ₄	3,59	Metall/ BDSe	CaaC-Carben	mixed LMCT mit LLCT ($n\pi^*$)
T ₅	3,61	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
T ₆	3,90	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
T ₇	3,93	Dipp von CAAC	CaaC-Carben	LC (CAAC)
T ₈	4,01	BDSe	CaaC/ BDSe	mixed LLCT ($\pi\pi^*$) mit LC (BDSe)
T ₉	4,04	CaaC	CaaC	LC(CaaC)
T ₁₀	4,15	BDSe	Dipp von CAAC	LLCT ($\pi\pi^*$)

T-LLCT-($\pi\pi^*$)-Geometrie

Tabelle 9: Die vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der ersten 10 Singulets und Triplets des Komplexes in der planaren T-LLCT ($\pi\pi^*$) Geometrie (DFT/MRCI)

Zustand	ΔE [eV]	von	zu	Charakter
S ₀		BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
S ₁	2,06	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
S ₂	2,70	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($n\pi^*$)
S ₃	2,86	Metall/ BDSe	CaaC-Carben	mixed LMCT mit LLCT ($n\pi^*$)
S ₄	4,03	CaaC	CaaC-Carben	LC (CAAC)
S ₅	4,13	BDSe/ Dipp von CAAC	CaaC-Carben	Mixed LLCT ($\pi\pi^*$) mit LC (CAAC)
S ₆	4,15	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
S ₇	4,23	BDSe/ Dipp von CAAC	CaaC-Carben	Mixed LLCT ($\pi\pi^*$) mit LC (CAAC)
S ₈	4,24	BDSe/ Dipp von CAAC	CaaC-Carben	Mixed LLCT ($\pi\pi^*$) mit LC (CAAC)
S ₉	4,27	BDSe	Dipp von CAAC	LLCT ($\pi\pi^*$)
S ₁₀	4,46	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
T ₁	1,98	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
T ₂	2,65	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
T ₃	2,83	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($n\pi^*$)
T ₄	3,62	Metall/ BDSe	CaaC-Carben	mixed LMCT mit LLCT ($n\pi^*$)

T ₅	3,63	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
T ₆	3,92	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
T ₇	3,95	Dipp von CAAC	CaaC-Carben	LC (CAAC)
T ₈	4,04	BDSe	CaaC-Carben/ BDSe	Mixed LLCT ($\pi\pi^*$) mit LC (BDSe)
T ₉	4,06	CaaC-Stickstoff	CaaC-Carben	LC (CAAC)
T ₁₀	4,16	BDSe	Dipp von CAAC	LLCT ($\pi\pi^*$)

S-LLCT-($n\pi^*$)-Geometrie

Tabelle 10: Die vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der ersten 10 Singulets und Triplets des Komplexes in der S-LLCT ($n\pi^*$) Geometrie (DFT/MRCI)

Zustand	ΔE [eV]	von	zu	Charakter
S ₀				
S ₁	1,48	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($n\pi^*$)
S ₂	2,39	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
S ₃	2,68	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
S ₄	3,49	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($n\pi^*$)
S ₅	3,71	BDSe	Metall	LMCT
S ₆	3,82	BDSe	Dipp von CAAC	LLCT ($\pi\pi^*$)
S ₇	3,90	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
S ₈	3,94	BDSe	BDSe/ Dipp von CAC	Mixed LC (BDSe) mit LLCT ($n\pi^*$)
S ₉	3,98	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($n\pi^*$)
S ₁₀	4,07	BDSe	Dipp von Carben	LLCT ($n\pi^*$)
T ₁	2,41	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($n\pi^*$)
T ₂	3,26	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
T ₃	3,59	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
T ₄	4,31	BDSe	Metall	LMCT
T ₅	4,45	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
T ₆	4,68	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($n\pi^*$)
T ₇	4,70	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
T ₈	4,72	BDSe	Dipp von Carben	LLCT ($n\pi^*$)
T ₉	4,83	BDSe	Dipp von Carben	LLCT ($n\pi^*$)
T ₁₀	4,91	Dipp von CAAC	CAAC-Carben	LC (CAAC)

T-LLCT-($n\pi^*$)-Geometrie

Tabelle 11: Die vertikale Anregungsenergien und Charakterisierung der ersten 10 Singulets und Triplets des Komplexes in der T-LLCT ($n\pi^*$) Geometrie (DFT/MRCI)

Zustand	ΔE [eV]	von	zu	Charakter
S ₀				
S ₁	1,51	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($n\pi^*$)
S ₂	2,40	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
S ₃	2,69	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
S ₄	3,52	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($n\pi^*$)
S ₅	3,74	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
S ₆	3,84	BDSe	Dipp von CAAC	LLCT ($n\pi^*$)
S ₇	3,92	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
S ₈	3,97	BDSe	BDSe/ Dipp von CAC	Mixed LC (BDSe) mit LLCT ($n\pi^*$)
S ₉	4,00	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($n\pi^*$)
S ₁₀	4,09	BDSe	Dipp von Carben	LLCT ($n\pi^*$)
T ₁	1,49	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($n\pi^*$)
T ₂	2,31	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
T ₃	2,65	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
T ₄	3,39	BDSe	Metall	LMCT
T ₅	3,52	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
T ₆	3,73	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($n\pi^*$)
T ₇	3,76	BDSe	BDSe	LC (BDSe)
T ₈	3,79	BDSe	Dipp von Carben	LLCT ($n\pi^*$)
T ₉	3,89	BDSe	Dipp von Carben	LLCT ($n\pi^*$)
T ₁₀	3,96	Dipp von CAAC	CAAC-Carben	LC (CAAC)

S₀-Queer-Geometrie Koordinaten

Atom	X	Y	Z
Zn	1.595726	7.628501	12.364258
Se	0.332542	6.903901	10.457235
Se	1.265291	9.986005	12.034196
N	3.374599	5.486486	13.405846
C	3.882986	5.702999	15.687855
H	4.752499	5.995998	16.278798
H	3.258595	5.085613	16.335229
C	-0.816443	8.697957	8.580885

H	-1.099670	7.765908	8.100862
C	-1.179385	9.899941	7.996113
H	-1.741524	9.901858	7.067072
C	4.127533	5.265314	11.051190
C	5.760335	5.122342	14.089163
H	6.025823	4.571737	13.185127
H	6.383381	4.741759	14.904253
H	6.003607	6.177452	13.949571
C	-0.817992	11.095734	8.607303
H	-1.092612	12.048501	8.164726
C	2.257039	3.222145	10.665336
H	1.522302	2.443173	10.495584
C	1.286399	3.419441	12.950634
H	1.501316	3.942651	13.882965
C	3.117943	3.571443	9.641361
H	3.063301	3.062379	8.684512
C	4.032810	4.588249	9.836440
H	4.683199	4.876927	9.018440
C	3.270388	4.864198	12.095449
C	4.299382	4.896736	14.462128
C	6.554341	5.996654	10.829989
H	6.885185	5.165655	11.458017
H	7.234581	6.839492	10.998232
H	6.668799	5.687869	9.785119
C	1.336067	1.914295	13.231789
H	0.685843	1.671995	14.080246
H	2.345235	1.565151	13.466550
H	0.976608	1.339005	12.371560
C	0.274347	9.858128	10.393314
C	-0.090225	8.650000	9.777276
C	-0.099789	11.065199	9.791257
H	0.182402	11.999838	10.266859
C	4.089854	3.403732	14.663692
H	3.083720	3.169259	15.013157

H	4.791532	3.066740	15.433579
H	4.296848	2.835412	13.752612
C	2.348880	9.732956	16.077010
H	2.814633	9.743449	17.073149
H	1.866187	10.708553	15.944430
C	4.058973	8.160722	15.166869
H	4.596699	8.140351	16.122766
H	4.820196	8.020596	14.390659
C	1.307717	8.627229	16.010414
H	0.756606	8.711595	15.069205
H	0.566591	8.774108	16.804131
C	-0.134562	3.812223	12.539495
H	-0.434756	3.303027	11.616595
H	-0.226233	4.888077	12.371218
H	-0.843594	3.527910	13.325709
C	5.112378	6.425081	11.121570
H	5.081233	6.846477	12.126685
C	3.097740	6.935491	15.187189
C	2.307538	3.851240	11.906660
C	3.430934	9.541728	15.023080
H	2.956989	9.613578	14.038873
C	0.843534	6.120771	16.287134
H	1.316874	5.163650	16.041231
C	2.739859	6.566053	13.751500
C	4.726068	7.545432	10.149508
H	4.830462	7.217762	9.109122
H	5.385992	8.408650	10.294089
H	3.694487	7.878152	10.286704
C	4.499597	10.624087	15.095507
H	4.056418	11.619005	14.971520
H	5.254896	10.492832	14.311380
H	5.014271	10.604135	16.065120
C	0.354538	5.999994	17.730186
H	-0.108152	6.933043	18.074671

H	1.179242	5.763398	18.412669
H	-0.396462	5.206648	17.822279
C	-0.347695	6.270928	15.345585
H	-1.003968	5.397503	15.431668
H	-0.042534	6.339890	14.297561
H	-0.946452	7.157158	15.580785
C	1.918054	7.233670	16.167476
H	2.435348	7.250500	17.136047

S₀-Planar-Geometrie Koordinaten

Atom	X	Y	Z
Zn	1.580316	7.565167	12.327766
Se	0.858137	6.992062	10.118419
Se	0.577341	9.749587	12.384800
N	3.395780	5.462677	13.400619
C	3.880319	5.694638	15.687887
H	4.756664	5.984977	16.270017
H	3.246178	5.105349	16.351241
C	-0.597971	8.761446	8.441803
H	-0.514196	7.926439	7.752465
C	-1.261888	9.908788	8.040207
H	-1.691575	9.964941	7.044524
C	4.226197	5.242130	11.077720
C	5.757691	4.997281	14.137261
H	6.012275	4.442635	13.232277
H	6.339473	4.572599	14.961043
H	6.064353	6.038242	14.018665
C	-1.370774	10.980606	8.919759
H	-1.886749	11.889059	8.623858
C	2.316315	3.253959	10.600724
H	1.567147	2.497694	10.394821
C	1.262190	3.469406	12.851622
H	1.464565	3.976156	13.795552
C	3.222882	3.592402	9.612864
H	3.189082	3.095936	8.648458

C	4.156045	4.583721	9.851567
H	4.841488	4.865317	9.060097
C	3.320735	4.851100	12.084467
C	4.279225	4.852086	14.479752
C	6.674879	5.903244	10.918262
H	6.960509	5.023503	11.501360
H	7.382534	6.707506	11.150052
H	6.800297	5.653732	9.858913
C	1.243398	1.962543	13.123462
H	0.543459	1.739404	13.936920
H	2.226957	1.577346	13.406756
H	0.907583	1.404398	12.242588
C	-0.139095	9.730082	10.603388
C	-0.028284	8.646867	9.716158
C	-0.812916	10.883156	10.183814
H	-0.898117	11.721159	10.869273
C	3.988323	3.373900	14.695439
H	2.961209	3.196377	15.017432
H	4.648917	3.012571	15.490140
H	4.191669	2.782934	13.798008
C	2.434810	9.771991	15.954834
H	2.896966	9.810800	16.951973
H	1.969927	10.750562	15.785021
C	4.110057	8.132664	15.104930
H	4.642723	8.129353	16.063920
H	4.870903	7.946459	14.337874
C	1.373218	8.683362	15.926678
H	0.829615	8.734346	14.978981
H	0.630352	8.878034	16.708042
C	-0.125577	3.925819	12.394614
H	-0.419105	3.428257	11.463080
H	-0.158525	5.003618	12.216803
H	-0.871398	3.677427	13.158655
C	5.244385	6.367287	11.210456

H	5.214551	6.740062	12.233574
C	3.118622	6.931282	15.161731
C	2.336884	3.869704	11.849805
C	3.518888	9.524814	14.913758
H	3.054573	9.588753	13.923608
C	0.857466	6.201767	16.310610
H	1.317420	5.222713	16.137056
C	2.757830	6.544404	13.731956
C	4.906730	7.549834	10.297039
H	4.962973	7.262450	9.240929
H	5.625123	8.361725	10.460904
H	3.900495	7.936730	10.476747
C	4.615709	10.580294	14.969218
H	4.200465	11.582928	14.814222
H	5.375010	10.408534	14.196705
H	5.120629	10.573020	15.944074
C	0.345117	6.182707	17.750770
H	-0.113144	7.140282	18.026577
H	1.157105	5.983129	18.459815
H	-0.415320	5.404224	17.883042
C	-0.316860	6.307102	15.341896
H	-0.997629	5.460760	15.488988
H	0.001695	6.281654	14.295887
H	-0.894306	7.225019	15.493815
C	1.954169	7.285362	16.139016
H	2.478130	7.327065	17.103411

S-LLCT ($\pi\pi^*$)-Planar-Geometrie

Atom	X	Y	Z
Zn	0.861809	0.435087	0.092090
Se	2.285801	-1.610665	-0.396058
Se	2.845728	1.871198	0.108697
N	-1.833734	-0.614550	0.461617
C	-3.391777	1.113972	0.329312
H	-4.085751	1.653534	0.979481

H	-3.805457	1.163413	-0.679935
C	5.001656	-1.578335	-1.070178
H	4.828550	-2.641230	-1.198302
C	6.244290	-1.053280	-1.309146
H	7.058197	-1.696777	-1.625320
C	-0.741344	-2.542311	1.546551
C	-3.637938	-0.561290	2.213666
H	-3.536121	-1.610496	2.500736
H	-4.685068	-0.277039	2.366271
H	-3.026710	0.044038	2.886044
C	6.455446	0.326419	-1.143533
H	7.436223	0.750826	-1.332110
C	-0.705348	-3.889943	-0.897778
H	-0.670146	-4.415062	-1.846635
C	-1.651241	-1.956600	-2.162312
H	-2.081356	-0.982145	-1.933182
C	-0.234995	-4.521250	0.239828
H	0.153503	-5.533529	0.183980
C	-0.241334	-3.841852	1.444227
H	0.156857	-4.329446	2.328052
C	-1.273689	-1.924742	0.392833
C	-3.267621	-0.357320	0.741416
C	-1.400769	-2.619366	3.996045
H	-2.434740	-2.837119	3.714200
H	-1.418933	-2.031948	4.921912
H	-0.912252	-3.574035	4.223337
C	-2.705587	-2.789637	-2.896679
H	-3.082701	-2.238965	-3.766831
H	-3.557383	-3.032308	-2.254265
H	-2.286421	-3.733328	-3.264572
C	4.137325	0.636750	-0.480440
C	3.918200	-0.760981	-0.659689
C	5.425968	1.143976	-0.741385
H	5.603947	2.206429	-0.615760

C	-4.202793	-1.239336	-0.082935
H	-4.076292	-1.077154	-1.154740
H	-5.241157	-0.996966	0.169163
H	-4.047725	-2.302269	0.131083
C	-0.550790	4.378516	0.765111
H	-1.402635	5.058658	0.912094
H	0.356281	4.993392	0.828756
C	-1.790439	2.446936	1.728032
H	-2.671162	3.082807	1.901275
H	-1.788682	1.695239	2.523947
C	-0.645388	3.731543	-0.607590
H	0.272739	3.165648	-0.797564
H	-0.679712	4.511992	-1.377318
C	-0.457012	-1.704740	-3.085920
H	0.039124	-2.641602	-3.366291
H	0.284852	-1.057877	-2.607185
H	-0.788836	-1.211546	-4.007508
C	-0.645671	-1.858273	2.901467
H	-1.085713	-0.866951	2.803353
C	-1.976265	1.735461	0.357047
C	-1.215606	-2.592445	-0.851324
C	-0.558141	3.332087	1.871268
H	0.336132	2.705718	1.750362
C	-2.040601	2.317560	-2.216641
H	-2.591166	1.372522	-2.180091
C	-1.067435	0.516488	0.219430
C	0.808453	-1.666475	3.345063
H	1.308097	-2.628430	3.509104
H	0.842360	-1.110179	4.289679
H	1.395395	-1.110961	2.606655
C	-0.489307	3.962990	3.255566
H	0.405893	4.588090	3.361588
H	-0.460389	3.198350	4.041595
H	-1.364663	4.599437	3.441108

C	-2.889072	3.294160	-3.030278
H	-2.422222	4.286937	-3.072199
H	-3.887936	3.415239	-2.593816
H	-3.013835	2.945220	-4.062944
C	-0.739019	2.019663	-2.957356
H	-0.958401	1.556287	-3.926999
H	-0.112539	1.323757	-2.391873
H	-0.158598	2.928452	-3.152411
C	-1.869423	2.824846	-0.759034
H	-2.736635	3.471794	-0.562793

T-LLCT ($\pi\pi^*$)-Planar-Geometrie

Atom	X	Y	Z
Zn	0.861809	0.435087	0.092090
Se	2.285801	-1.610665	-0.396058
Se	2.845728	1.871198	0.108697
N	-1.833734	-0.614550	0.461617
C	-3.391777	1.113972	0.329312
H	-4.085751	1.653534	0.979481
H	-3.805457	1.163413	-0.679935
C	5.001656	-1.578335	-1.070178
H	4.828550	-2.641230	-1.198302
C	6.244290	-1.053280	-1.309146
H	7.058197	-1.696777	-1.625320
C	-0.741344	-2.542311	1.546551
C	-3.637938	-0.561290	2.213666
H	-3.536121	-1.610496	2.500736
H	-4.685068	-0.277039	2.366271
H	-3.026710	0.044038	2.886044
C	6.455446	0.326419	-1.143533
H	7.436223	0.750826	-1.332110
C	-0.705348	-3.889943	-0.897778
H	-0.670146	-4.415062	-1.846635
C	-1.651241	-1.956600	-2.162312
H	-2.081356	-0.982145	-1.933182

C	-0.234995	-4.521250	0.239828
H	0.153503	-5.533529	0.183980
C	-0.241334	-3.841852	1.444227
H	0.156857	-4.329446	2.328052
C	-1.273689	-1.924742	0.392833
C	-3.267621	-0.357320	0.741416
C	-1.400769	-2.619366	3.996045
H	-2.434740	-2.837119	3.714200
H	-1.418933	-2.031948	4.921912
H	-0.912252	-3.574035	4.223337
C	-2.705587	-2.789637	-2.896679
H	-3.082701	-2.238965	-3.766831
H	-3.557383	-3.032308	-2.254265
H	-2.286421	-3.733328	-3.264572
C	4.137325	0.636750	-0.480440
C	3.918200	-0.760981	-0.659689
C	5.425968	1.143976	-0.741385
H	5.603947	2.206429	-0.615760
C	-4.202793	-1.239336	-0.082935
H	-4.076292	-1.077154	-1.154740
H	-5.241157	-0.996966	0.169163
H	-4.047725	-2.302269	0.131083
C	-0.550790	4.378516	0.765111
H	-1.402635	5.058658	0.912094
H	0.356281	4.993392	0.828756
C	-1.790439	2.446936	1.728032
H	-2.671162	3.082807	1.901275
H	-1.788682	1.695239	2.523947
C	-0.645388	3.731543	-0.607590
H	0.272739	3.165648	-0.797564
H	-0.679712	4.511992	-1.377318
C	-0.457012	-1.704740	-3.085920
H	0.039124	-2.641602	-3.366291
H	0.284852	-1.057877	-2.607185

H	-0.788836	-1.211546	-4.007508
C	-0.645671	-1.858273	2.901467
H	-1.085713	-0.866951	2.803353
C	-1.976265	1.735461	0.357047
C	-1.215606	-2.592445	-0.851324
C	-0.558141	3.332087	1.871268
H	0.336132	2.705718	1.750362
C	-2.040601	2.317560	-2.216641
H	-2.591166	1.372522	-2.180091
C	-1.067435	0.516488	0.219430
C	0.808453	-1.666475	3.345063
H	1.308097	-2.628430	3.509104
H	0.842360	-1.110179	4.289679
H	1.395395	-1.110961	2.606655
C	-0.489307	3.962990	3.255566
H	0.405893	4.588090	3.361588
H	-0.460389	3.198350	4.041595
H	-1.364663	4.599437	3.441108
C	-2.889072	3.294160	-3.030278
H	-2.422222	4.286937	-3.072199
H	-3.887936	3.415239	-2.593816
H	-3.013835	2.945220	-4.062944
C	-0.739019	2.019663	-2.957356
H	-0.958401	1.556287	-3.926999
H	-0.112539	1.323757	-2.391873
H	-0.158598	2.928452	-3.152411
C	-1.869423	2.824846	-0.759034
H	-2.736635	3.471794	-0.562793

S-LLCT ($n\pi^*$)-Bent-Geometrie

Atom	X	Y	Z
Zn	1.048123	0,221188	-0.571794
Se	2.318020	-1,706734	-1.572033
Se	3.286026	1,171014	-1.147885
N	-1.703610	-0,289142	0.145907

C	-2.812182	1.720124	0.589857
H	-3.242058	2.223965	1.459457
H	-3.347576	2.095867	-0.283685
C	4.506585	-2.559352	0.171446
H	4.168826	-3.578775	0.011417
C	5.608558	-2.304089	0.980532
H	6.130055	-3.130063	1.453726
C	-0.947444	-2.547497	0.789459
C	-3.267377	-0.249299	2.115703
H	-3.365874	-1.335901	2.174338
H	-4.210768	0.187841	2.460674
H	-2.481846	0.068402	2.804564
C	6.043140	-0.998471	1.181323
H	6.904794	-0.802922	1.811736
C	-1.497624	-3.460775	-1.791610
H	-1.690463	-3.822136	-2.796440
C	-2.128226	-1.197643	-2.635070
H	-2.287519	-0.202393	-2.221146
C	-1.051218	-4.348895	-0.829266
H	-0.908860	-5.396820	-1.075351
C	-0.767700	-3.886583	0.443186
H	-0.388833	-4.581467	1.185516
C	-1.461309	-1.659082	-0.181356
C	-3.001911	0.200918	0.677630
C	-1.289564	-2.891607	3.282450
H	-2.373679	-2.858561	3.143158
H	-1.062370	-2.468478	4.268307
H	-0.990644	-3.946053	3.302558
C	-3.429725	-1.656794	-3.298393
H	-3.765840	-0.909769	-4.027512
H	-4.232464	-1.803740	-2.569940
H	-3.292463	-2.600952	-3.838039
C	4.280326	-0.191940	-0.236048
C	3.844975	-1.499016	-0.435794

C	5.379851	0.062854	0.574357
H	5.722425	1.081554	0.728242
C	-4.191789	-0.251880	-0.165496
H	-4.123723	0.110647	-1.192979
H	-5.113542	0.150979	0.268574
H	-4.280937	-1.343170	-0.183477
C	0.818750	4.087347	1.038111
H	0.220940	4.905476	1.466026
H	1.860267	4.433511	1.025688
C	-0.749989	2.345748	1.873165
H	-1.398118	3.121033	2.306987
H	-0.846270	1.464323	2.516133
C	0.350131	3.804061	-0.381230
H	1.044475	3.099076	-0.848917
H	0.412373	4.723166	-0.975890
C	-1.030838	-1.066045	-3.694751
H	-0.809943	-2.030511	-4.167359
H	-0.102629	-0.679365	-3.262927
H	-1.346651	-0.371429	-4.482377
C	-0.536518	-2.123396	2.191812
H	-0.761668	-1.063322	2.298137
C	-1.298685	2.005478	0.458526
C	-1.698128	-2.112771	-1.498327
C	0.682664	2.859393	1.929274
H	1.343917	2.076621	1.533742
C	-1.604638	3.159875	-1.903447
H	-2.395135	2.403066	-1.924292
C	-0.740301	0.676831	-0.042712
C	0.969934	-2.285333	2.419517
H	1.275059	-3.336237	2.350828
H	1.237043	-1.927754	3.421506
H	1.559645	-1.719296	1.692471
C	1.114085	3.142600	3.361935
H	2.151491	3.497264	3.399648

H	1.044103	2.242233	3.984694
H	0.480776	3.914552	3.818787
C	-2.246748	4.480068	-2.329711
H	-1.523077	5.304694	-2.292280
H	-3.086687	4.745331	-1.676427
H	-2.625971	4.421691	-3.357370
C	-0.577911	2.724815	-2.946976
H	-1.066945	2.604378	-3.921526
H	-0.124934	1.764684	-2.684767
H	0.222174	3.463210	-3.072618
C	-1.078769	3.260750	-0.444887
H	-1.702892	4.024241	0.040940

T-LLCT-($n\pi^*$)-Bent-Geometrie

Atom	X	Y	Z
Zn	1.047344	0.220683	-0.550896
Se	2.304267	-1.698700	-1.554317
Se	3.285335	1.178044	-1.107558
N	-1.705088	-0.286266	0.152748
C	-2.818386	1.721772	0.588984
H	-3.250867	2.228664	1.455491
H	-3.352759	2.092426	-0.287396
C	4.515652	-2.572524	0.147513
H	4.176923	-3.589686	-0.024684
C	5.625971	-2.329048	0.948827
H	6.152528	-3.161785	1.404232
C	-0.945920	-2.545267	0.792232
C	-3.268311	-0.242654	2.123162
H	-3.365800	-1.329064	2.185931
H	-4.211763	0.194933	2.467348
H	-2.482421	0.078288	2.810095
C	6.062294	-1.026385	1.164261
H	6.930273	-0.839782	1.788694
C	-1.483593	-3.451331	-1.793947
H	-1.671723	-3.809794	-2.800691

C	-2.122870	-1.188920	-2.631377
H	-2.286396	-0.195250	-2.215358
C	-1.036454	-4.341061	-0.833454
H	-0.888607	-5.387403	-1.083002
C	-0.759764	-3.882346	0.441674
H	-0.380683	-4.578363	1.182810
C	-1.459935	-1.655496	-0.177150
C	-3.004865	0.202514	0.683207
C	-1.299133	-2.897344	3.282169
H	-2.382610	-2.864199	3.137891
H	-1.076646	-2.477589	4.270531
H	-1.000057	-3.951783	3.299890
C	-3.422025	-1.650870	-3.297302
H	-3.759390	-0.903529	-4.025521
H	-4.225296	-1.801557	-2.570161
H	-3.281192	-2.593641	-3.838423
C	4.285202	-0.199615	-0.223578
C	3.847084	-1.503454	-0.436277
C	5.393110	0.043446	0.578971
H	5.737648	1.059858	0.743685
C	-4.193409	-0.257171	-0.157889
H	-4.127143	0.102118	-1.186591
H	-5.116206	0.144140	0.275347
H	-4.278949	-1.348811	-0.172128
C	0.811720	4.092823	1.033277
H	0.213779	4.913599	1.455911
H	1.853512	4.438125	1.020866
C	-0.758958	2.355196	1.873419
H	-1.408573	3.131926	2.302267
H	-0.856271	1.476589	2.520039
C	0.345272	3.802887	-0.385417
H	1.039137	3.094551	-0.848912
H	0.409317	4.718935	-0.984530
C	-1.024124	-1.051181	-3.688842

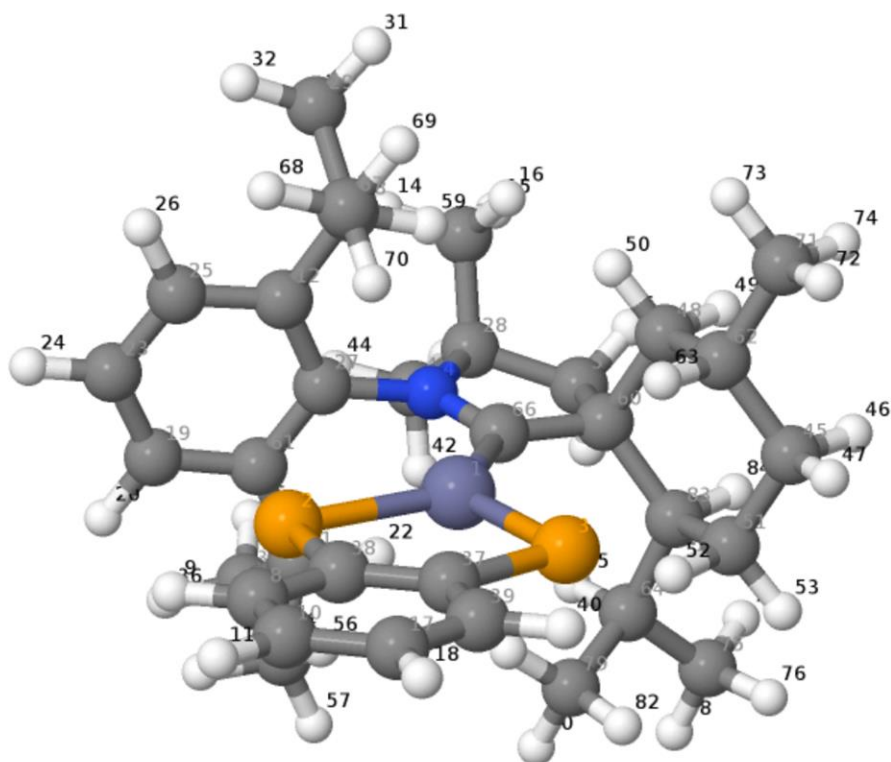
H	-0.801501	-2.013295	-4.165420
H	-0.097379	-0.665576	-3.252960
H	-1.339378	-0.353308	-4.473779
C	-0.541125	-2.125368	2.197615
H	-0.766872	-1.065637	2.306446
C	-1.305201	2.009078	0.459254
C	-1.691154	-2.105396	-1.496407
C	0.673439	2.869470	1.930349
H	1.335712	2.084754	1.540393
C	-1.606834	3.152841	-1.908130
H	-2.394654	2.393205	-1.928080
C	-0.743992	0.679458	-0.036034
C	0.964379	-2.288000	2.431521
H	1.269341	-3.338994	2.363500
H	1.227407	-1.931171	3.434849
H	1.556966	-1.721707	1.706961
C	1.101180	3.159866	3.362657
H	2.138491	3.514720	3.401097
H	1.029788	2.262561	3.989667
H	0.466780	3.934037	3.814220
C	-2.252689	4.469422	-2.339750
H	-1.531954	5.296647	-2.302824
H	-3.095137	4.733561	-1.689243
H	-2.629146	4.406783	-3.368169
C	-0.576162	2.718263	-2.948051
H	-1.063314	2.589552	-3.922466
H	-0.117065	1.762556	-2.680222
H	0.219322	3.461095	-3.076695
C	-1.083857	3.260362	-0.449010
H	-1.708625	4.025983	0.032580

Tabelle 12: Information aus der DFT/MRCI-Rechnung über die Energie, Oszillatorstärke, Energielücke ($\Delta E_{S_1-T_1}$) und Charakter der ersten fünf angeregten Singulets und Triplets in der S-LLCT ($n\pi^*$)-Struktur (Bent).

Zustand	ΔE [eV]	Energielücke ($\Delta E_{S_1-T_1}$)	Oszillatorstärke	von	zu	Charakter
S ₀						
S ₁	1,48	0,03	0,00027	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($n\pi^*$)
S ₂	2,39	0,09	0,01570	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
S ₃	2,68	0,05	0,00671	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
S ₄	3,49	0,14	0,03634	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($n\pi^*$)
S ₅	3,71	0,22	0,00188	BDSe	Metall	LMCT
T ₁	1,45	0,03		BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($n\pi^*$)
T ₂	2,30	0,09	0.01069	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
T ₃	2,63	0,05	0.00134	BDSe	CAAC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
T ₄	3,35	0,14	0.04100	BDSe	Metall	LMCT
T ₅	3,49	0,22	0.04226	BDSe	BDSe	LC (BDSe)

Tabelle 13: Information aus der DFT/MRCI-Rechnung über die Energie, Oszillatorstärke, Energielücke ($\Delta E_{S_1-T_1}$) und Charakter der ersten fünf angeregten Singulets und Triplets in der S-LLCT ($\pi\pi^*$)-Struktur (Planar).

Zustand	ΔE [eV]	Energielücke ($\Delta E_{S_1-T_1}$)	Oszillatorstärke	von	zu	Charakter
S ₀						
S ₁	2,05	0,07	0.04999	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
S ₂	2,69	0,05	0.01912	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
S ₃	2,85	0,03	0.00248	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($n\pi^*$)
S ₄	4,00	0,41	0.00616	Metall/ BDSe	CaaC-Carben	mixed LMCT mit LLCT ($n\pi^*$)
S ₅	4,11	0,5	0.04170	BDSe	Dipp von CaaC/BDSe	mixed LLCT ($\pi\pi^*$) mit LC (BDSe)
T ₁	1,98	0,07		BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
T ₂	2,64	0,05	0.01912	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($\pi\pi^*$)
T ₃	2,82	0,03	0.00689	BDSe	CaaC-Carben	LLCT ($n\pi^*$)
T ₄	3,59	0,41	0.00202	Metall/ BDSe	CaaC-Carben	mixed LMCT mit LLCT ($n\pi^*$)
T ₅	3,61	0,5	0.00019	BDSe	BDSe	LC (BDSe)



Die Bindungslängen in Å von 6 interessante Bindungen des Zink-Diselenat-CAAC-Komplex sind in Tabelle 14 für alle optimierten Strukturen aufgelistet.

Tabelle 14: Bindungslängen in Å von 6 wichtigen Bindungen des Zink-Diselenat-CAAC-Komplex

Zustand	Zn ₁ -Se ₂	Zn ₁ -Se ₃	C ₆₆ -Zn ₁	C ₆₆ -N ₄	C ₆₆ -C ₆₀	C ₃₈ -C ₃₇
S ₀ -Planar	2,39	2,4	2,1	1,3	1,52	1,4
S ₀ -Queer	2,4	2,4	2,09	1,3	1,53	1,4
S-LLCT (ππ*)- Planar	2,54	2,45	1,94	1,39	1,53	1,4
T-LLCT (ππ*)- Planar	2,51	2,44	1,92	1,39	1,53	1,43
S-LLCT (nπ*)-Bent	2,52	2,5	1,92	1,38	1,53	1,39
T-LLCT (nπ*)-Bent	2,5	2,5	1,92	1,38	1,53	1,39

8 Literaturverzeichnis

- Adrian Heil, Martin Kleinschmidt, Christel M. Marian. (2018). On the performance of DFT/MRCI Hamiltonians for electronic excitations in transition metal complexes: The role of the damping function. *J. Chem. Phys.*, *149*, 164106.
- Andreas Dreuw, Martin Head-Gordon. (2005). Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules. *Chem. Rev.*, *105*, 4009–4037.
- Ansgar Schäfer; Hans Horn; Reinhart Ahlrichs. (1992). Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.*, *97*, 2571–2577.
- Axel D. Becke. (1993). A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, *98*, 1372–1377.
- Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. , A* *38*, 38.
- Benedetta Mennucci. (2012). Polarizable continuum model. *Wires Wiley Interdisciplinary Reviews*, *2*, 375-512.
- Bettina Sabine Basel. (17. Februar 2020). Doktorarbeit. *Photophysical investigations of pentacene dimers and beyond: Elucidating the mechanism of the singlet fission process*. Erlangen-Nürnberg, Bayern, Deutschland: Friedrich-Alexander-University of Erlangen-Nürnberg.
- Christel M. Marian, Jelena Föller, Martin Kleinschmidt, Mihajlo Etinski. (2018). Intersystem Crossing Processes in TADF Emitters. In H. Yersin, *Highly Efficient OLEDs: Materials Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence* (S. 257 - 296). Weinheim: © 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Daniel Escudero, Walter Thiel. (2014). Assessing the density functional theory-based multireference configuration interaction (DFT/MRCI) method for transition metal complexes. *J. Chem. Phys. ,* *140*, 194105-1 - 194105-7.
- Dennis Ralph Dombrowski . (2022). Inaugural-Dissertation. *Entwicklung und Parametrisierung eines DFT/MRCI Hamiltonoperators auf Basis verschiedener Dichtefunktionale*. Düsseldorf, Nordrhein-Westfalen, Deutschland: Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- Detlev Figgen, Guntram Rauhut, Michael Dolg, Hermann Stoll. (2005). Energy-consistent pseudopotentials for group 11 and 12 atoms: adjustment to multi-configuration Dirac–Hartree–Fock data. *Chemical Physics*, *311*, 227-244.
- Edgar Bright Wilson, J. C. Decius, Paul C. Cross. (1980). *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. North Chelmsford, Massachusetts: Courier Corporation.
- Edward S. Sachs, Juergen Hinze, Nora H. Sabelli. (1975). Frozen core approximation, a pseudopotential method tested on six states of NaH. *J. Chem. Phys.*, *62*, 3393–3398.
- Endo, Ayataka; Sato, Keigo; Yoshimura, Kazuaki; Kai, Takahiro; Kawada, Atsushi; Miyazaki, Hiroshi; Adachi, Chihaya. (2011). Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, *98*, 083302.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E. (2016). Gaussian 16 Revision. *Gaussian Inc. Wallingford CT*, B.01.

- Gloria Hong, Xuemin Gan, Céline Leonhardt, Zhen Zhang, Jasmin Seibert, Jasmin M. Busch, Stefan Bräse. (2021). A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones. *Advanced Materials*, 33, 1-24.
- Heinz Langhals . (30. Juli 1981). Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf Absorption und Emission bei Fluoreszenzfarbstoffen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, S. 45–53.
- Hertel, D., Müller, C.D. and Meerholz, K. (5. Oktober 2005). Organische Leuchtdioden: Bilderzeugung. *Chemie in unserer Zeit*, 39, 336-347.
- Joachim Reinhold. (2012). *Quantentheorie der Moleküle: Eine Einführung*. Leipzig: Springer Spektrum.
- Karin Eichkorn, Florian Weigend, Oliver Treutler, Reinhart Ahlrichs. (1997). Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials. *Theoretical Chemistry Accounts*, 97, 119–124.
- Karl Leo, Björn Lüssem, Anette Polte, Sebastian Reineke. (4. Februar 2011). Leuchtende Zukunft für effiziente weiße OLEDsHohe Lichtausbeute durch innovative Konzepte. *Optik & Photonik*, 5, 32 - 35.
- M.A.L. Marques, E.K.U. Gross. (2004). Time-dependent density functional theory. *Annual Review of Physical Chemistry*, 55, 427-455.
- Marcus D Hanwell, Donald E Curtis, David C Lonie, Tim Vandermeersch, Eva Zurek, Geoffrey R Hutchison. (2012). Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, 4, 17.
- Markus Putscher. (January 2023). Masterarbeit. *Computational studies of the photophysical properties of Zn(II)-CAAC complexes*. Düsseldorf: Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- Mousree Mitra, Ondřej Mrózek, Markus Putscher, Jasper Guhl, Benjamin Hupp, Andrey Belyaev, Christel M. Marian, Andreas Steffen. (2023). Structural Control of Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence in Carbene Zinc(II) Dithiolates. *Angew. Chem. Int. Ed.*, e202316300, 1-9.
- Nora Lüdtke, Andreas Steffen and Christel M. Marian . (2022). Finding Design Principles of OLED Emitters through Theoretical Investigations of Zn(II) Carbene Complexes. *Inorganic Chemistry Volume 61, Issue 51*, 10.
- P. Hohenberg, W. Kohn. (1964). Hohenberg-Kohn theorem. *Phys. Rev.* , B864, 136.
- R. O. Jones, O. Gunnarsson. (1989). The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 61, 689.
- Reichardt, Prof. Dr. phil. Christian. (1981). Der Lösungsmiteleinfluß auf chemische Reaktionen. In P. D. Reichardt, *Chemie in unserer Zeit* (S. 139-148). Weinheim: Copyright © 1981 Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Reiner M. Dreizler, Eberhard K. U. Gross. (1990). Density Functional Theory of Relativistic Systems. In R. M. Gross, *Density Functional Theory* (S. 245–271). Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi. (1981). Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilizaion of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chemical Physics*, 55, 117-129.

- Stefan Grimme, Mirko Waletzke. (1999). A combination of Kohn–Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. *J. Chem. Phys.*, *111*, 5645–5655.
- Susi Lehtola, Maria Dimitrova, Heike Fliegl, Dage Sundholm. (2021). Benchmarking Magnetizabilities with Recent Density Functionals. *J. Chem. Theory Comput.*, *17*, 1457–1468.
- Wolfgang A. Herrmann Prof. Dr. (2002). N-Heterocyclische Carbene: ein neues Konzept in der metallorganischen Katalyse. *Angewandte Chemie*, *114*, 1305-1512.
- Xiaoning Li, Dr. Yujun Xie. (2021). Diversity of Luminescent Metal Complexes in OLEDs: Beyond Traditional Precious Metals. *Chemistry – An Asian Journal*, *16*, 2817-2829.