Quantenchemische Studie der Photophysik eines kationischen Ir (III)-Komplexes mit tridentaten NHC-Liganden

Masterarbeit

von

Christina Schneider

Quantenchemische Studie der Photophysik eines kationischen Ir (III)-Komplexes mit tridentaten NHC-Liganden

Masterarbeit

von

Christina Schneider

Matrikelnummer 1909605

Düsseldorf, April 2015

Durchgeführt am

Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

1. Gutachterin: Frau Prof. Dr. Christel M. Marian

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Christian Ganter

Ich versichere, dass ich meine Masterarbeit ohne Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt und die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Düsseldorf, den 01.04.2015

_____

Christina Schneider

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich zunächst bei allen bedanken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Masterarbeit beigetragen haben.

Insbesondere möchte ich mich bei meiner Betreuerin und Institutsleiterin der Theoretischen Chemie und Computerchemie an der Heinrich-Heine-Universität in Düsseldorf, Frau Prof. Dr. Christel M. Marian, bedanken, auf deren Vorschlag das interessante Thema „Quantenchemische Studie der Photophysik eines kationischen Ir (III)-Komplexes mit tridentaten NHC-Liganden“ basiert. Ihre umfangreiche und individuelle Betreuung bei der Erarbeitung der Theorie und der Durchführung der quantenchemischen Berechnungen haben mir bei der Bearbeitung der Masterarbeit sehr weitergeholfen.

Ein ganz herzlicher Dank geht zudem an Herrn Dr. Martin Kleinschmidt und Frau Jelena Föller für ihre Hilfsbereitschaft und die geduldige Beantwortung all meiner Fragen. Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Mihajlo Etinski, der mir bei der Berechnung des Franck-Condon-Spektrums zur Seite stand. Des Weiteren geht mein Dank an Frau Prof. Dr. Luisa De Cola und Herrn Noviyan Darmawan, die mir die experimentellen Daten zur Verfügung stellten. Ein weiterer Dank gilt allen Mitgliedern des Instituts der Theoretischen Chemie und Computerchemie der Universität Düsseldorf für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Bei Herrn Prof. Dr. Christian Ganter bedanke ich mich herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern einen Dank aussprechen, die mir dieses Studium ermöglicht haben. Bei ihnen und Christian Lammert bedanke ich mich zudem für die persönliche Unterstützung, die zum Gelingen des Studiums der Wirtschaftschemie mit dieser abschließenden Masterarbeit nicht unwesentlich beigetragen hat.

Kurzzusammenfassung

Despite the rapid progress in the field of electroluminescent devices, efficient and stable deep-blue light-emitting transition-metal complexes remain elusive and still challenging

- N. Darmawan et al. [1]

Die Aussage Darmawans et al. beinhaltet viele Facetten, die das Potential aber auch die Herausforderungen der Photophysik der Übergangsmetallkomplexe widerspiegeln. Diese liegen vor allem im Bereich der schwerer zugänglichen, blau emittierenden Komplexe. Die Bedeutung dieser Komplexe z.B. für die Entwicklung von weißem Licht und der aktuelle Fokus auf diesem Gebiet zeigt sich auch in der Vergabe des Nobelpreises für Physik an Isamu Akasaki, Hiroshi Amano und Shuji Nakamura für ihre Verdienste in der Entwicklung von blauen LEDs [2].

Zudem rückte in der Forschung die Molekülklasse der N-heterocyclischen Carbene (NHC) ab Beginn der 1990er Jahre [3] immer stärker in den Vordergrund. Es stellte sich heraus, dass es sich dabei um eine sehr vielseitige Gruppe von Verbindungen handelt, die unter anderem in der Photophysik ihre Stärken aufweisen.

In diesem Zusammenhang zeigen sich NHC-Iridiumkomplexe als besonders interessant. Sie gelten auf Grund ihrer hohen Quantenausbeute, der exzellenten Farbe und der hohen Stabilität als ideale Triplett-Emitter [1]. Dazu zählt auch das in dieser Arbeit betrachtete kationische (4,6-dimethyl-1,3-phenyl-κC^2)bis(1-methylimidazol-2-yliden)iridium, kurz $[Ir^{Me}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$, das diese positiven Eigenschaften mit der selteneren Emissionsfarbe im niedrigen Wellenlängenbereich kombiniert.

Ziel dieser Arbeit ist, ein besseres Verständnis der photophysikalischen Eigenschaften dieses tridentaten Iridiumkomplexes durch quantenchemische Berechnungen zu erlangen. Daher beschäftigen sich die nachfolgenden Darstellungen mit den grundlegenden Eigenschaften in Bezug auf Geometrie, elektronische Anregungen sowie dem Emissions- und Absorptionsspektrum. Bei den Geometrien liegt der Fokus auf den energetisch niedrigsten Zuständen, auf deren Basis auch die Anregungen berechnet wurden. Neben Berechnungen im Vakuum wurden am S_0-Grundzustand auch Kalkulationen in Acetonitril durchgeführt, um den Lösungsmitteleffekt zu simulieren. Die Ergebnisse wurden mit Hilfe von in der Literatur vorliegenden Daten verifiziert.

Abstract

Despite the rapid progress in the field of electroluminescent devices, efficient and stable deep-blue light-emitting transition-metal complexes remain elusive and still challenging

- N. Darmawan et al. [1]

Darmawan´s statement includes the potential as well as the challenges of the photophysics of transition metal complexes - especially blue emitting ones. The importance of these molecules, e.g. regarding to the development of white light, and the timeliness of this topic is highlighted by the Nobel Prize winners in Physics Isamu Akasaki, Hiroshi Amano and Shuji Nakamura who have developed blue LED [2].

In addition, the research of N-heterocyclic carbenes has grown in the last two decades [3]. It became obvious that this group has wide-rangig properties and has one of its advantages in photophysics. In this context, iridium N-heterocyclic carbenes are highlighted as excellent triplet emitters due to their high luminescence quantum yield, great color purity and high stability [1]. One of these complexes is (4,6-dimethyl-1,3-phenylene-κC^2)bis(1-methylimidazol-2-ylidene)iridium (= $[Ir^{Me}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$) which combines the positive properties of N-heterocyclic carbenes with the rare emission at low wavelengths.

This master´s thesis deals with quantum chemical calculations of $[Ir^{Me}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$ in order to get a deeper understanding in the photopysical properties of this cationic bis-pincer Ir(III) carbene complex. Therefore the following study discusses the basic properties regarding to geometry, electronic excitation, absorption and emission spectra. To simulate the effect of solvents, the ground state was also calculated in CH_3CN. The results were compared to and verified with experimental and theoretical data in literature.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

1 Grundlagen ... 1

1.1 Photophysikalische Prozesse ... 1

1.1.1 Spin-Bahn-Kopplung ... 2

1.1.2 Franck-Condon-Prinzip ... 3

1.1.3 Oszillatorstärke ... 4

1.1.4 Photophysikalische Prozesse metallorganischer Übergangsmetallkomplexe ... 4

1.2 Ligandenfeldtheorie ... 5

1.3 Molekülorbitaltheorie ... 6

1.4 Iridiumkomplexe ... 7

1.5 N-heterocyclische Carbene ... 7

1.5.1 C-C ungesättigte Carbene ... 8

1.5.2 N-heterocyclische Carbenliganden ... 8

1.5.3 (4,6-dimethyl-1,3-phenyl-κC^2)bis(1-methylimidazol-2-yliden)iridium ... 9

2 Methoden ... 10

2.1 Dichtefunktionaltheorie ... 10

2.2 Dichtefunktionaltheorie in Kombination mit Multireference Configuration Interaction ... 11

2.3 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie ... 12

2.4 Quantenchemische Methode zur Berücksichtigung von Lösungsmitteleffekten ... 13

2.5 Quantenchemische Methode zur Berücksichtigung von relativistischen Effekten ... 13

2.6 Details der quantenchemischen Berechnungen ... 17

3 Ergebnisse und Diskussion ... 19

3.1 Geometrieoptimierungen im Vakuum ... 19

3.1.1 S_0-Geometrie im Vakuum ... 19

3.1.2 Molekülorbitale der Geometrieoptimierung ... 21

3.1.3 S_0-Geometrie in Acetonitril ... 23

3.1.4 S_1-Geometrien im Vakuum ... 24

3.1.5 T_1-Geometrien im Vakuum ... 26

3.2 Anregungen und Übergänge ... 28

3.2.1 S_0-Geometrie im Vakuum ... 28

3.2.2 S_0-Geometrie in Acetonitril ... 31

3.2.3 S_1-Geometrien im Vakuum ... 35

3.2.3.1 S_1 A´-Geometrie ... 35

3.2.3.2 S_1 A´´-Geometrie ... 38

3.2.4 T_1-Geometrien im Vakuum ... 41

3.2.4.1 T_1 A´-Geometrie ... 41

3.2.4.2 T_1 A´´-Geometrie ... 44

3.2.5 Auswirkung der Geometrie auf die energetische Lage der Zustände ... 47

3.3 Spin-Bahn-CI-Rechnungen ... 49

3.3.1 T_1 A´-Geometrie ... 49

3.3.2 T_1 A´´-Geometrie ... 53

3.4 Absorption und Emission ... 56

3.4.1 Das Absorptionsspektrum im Vakuum und in Acetonitril ... 56

3.4.2 Das Emissionsspektrum im Vakuum ... 58

4 Zusammenfassung und Ausblick ... 60

5 Literaturverzeichnis ... 61

6 A Anhang Abbildungen ... 65

7 B Anhang Tabellen ... 99

Abkürzungsverzeichnis

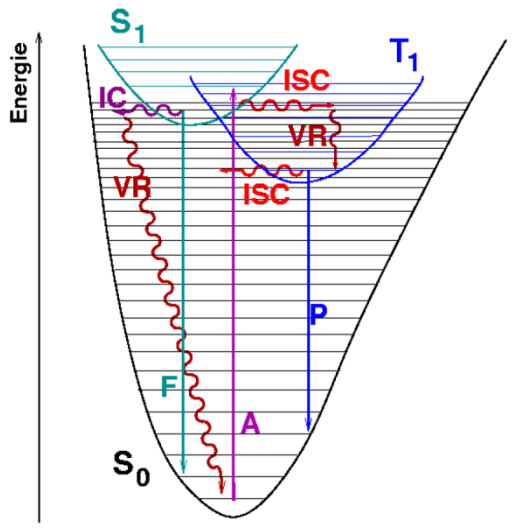
$\overrightarrow{B_1}$	Magnetisches Feld
c	Lichtgeschwindigkeit
CI	Configuration Interaction
COSMO	Conductor-like Screening Model
DFT	Dichtefunktionaltheorie
e	Elementarladung
ε_0	Permittivität, Dielektrizitätskonstante
E_0	Grundzustandsenergie
$E_{ne}[p]$	Coulomb-Wechselwirkungen Kern/ Elektron
ECP	effektives Rumpfpotential
f	Oszillatorstärke
exp.	experimentell
GS	Grundzustand
h	Planck'sche Konstante
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
Ir	Iridium
ISC	Interkombination (Inter-System-Crossing)
$\vec{j}$	Gesamtdrehimpuls der einzelnen Elektronen
$J[\rho]$	Coulomb-Wechselwirkungen Elektron/Elektron
$K[\rho]$	Austauschwechselwirkungen
$\vec{l}$	Bahndrehimpuls
LC	Ligand Centered
LFSE	Ligandenfeldstabilisierungsenergie
LMCT	Ligand-Metall-Charge Transfer
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (lowest occupied molecular orbital)
m_e	Ruhemasse des Elektrons
MeCN	Acetonitril
MLCT	Metal-Ligand-Charge Transfer
MO	Molekülorbial
MRCI	Multireference Configuration Interaction
MRSOCI	Multireference Spin Orbit Configuration Interaction
mwb	multielektronen-fit Wood-Boring
μ	Übergangsdipolmoment
$\overrightarrow{\mu_s}$	Magnetisches Moment
N	Anzahl der Elektronen
NHC	N-heterocyclische Carbene

occ	besetzt (occupied)
OLED	Organische Leuchtdiode
ph	Phenylring
S	Singulett
$\vec{s}$	Spindrehimpuls
SBME	Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelement
T	Triplett
TDDFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
theor.	theoretisch berechnet
T[p]	kinetische Energie
UDFT	unrestricted density funktional theory
ν	Frequenz der elektronmagnetischen Strahlung
vir	unbesetzt (virtual)
Z	Kernladung

1 Grundlagen

1.1 Photophysikalische Prozesse

Die Wechselwirkung von Molekülen mit elektromagnetischen Wellen (= Licht) bildet die Grundlage photophysikalischer Prozesse. Durch die Aufnahme von Energie wird ein Molekül vom Grundzustand in einen energetisch angeregten Zustand überführt (= Absorption). Die Absorption und die verschiedenen anderen darauf folgenden Prozesse können in einem Jablonski-Diagramm (s. Abbildung 1) dargestellt werden. Dieses Diagramm zeigt schematisch die untersten elektronischen Zustände mit den jeweiligen Schwingungsniveaus und die möglichen photophysikalischen Prozesse auf. Da eine Anregung in höhere angeregte Zustände meist durch innere Konversion (IC), welche im Folgenden beschrieben wird, in den ersten angeregten Zustand relaxiert, werden im Jablonski-Schema nur der jeweils niedrigste angeregte Singulett- und Triplett-Zustand dargestellt [4].



Übergang	spinerlaubt	spinverboten
Strahlend	Fluoreszenz (F)	Phosphoreszenz (P)
Nicht-strahlend	Absorption (A) Innere Konversion (IC) Schwingungs-relaxation (VR)	Interkombination (ISC)

Abbildung 1: Jablonski-Diagramm [5]

Zunächst erfolgt die primäre Anregung des Grundzustandes, bei der das Molekül Energie absorbiert (A). Da die meisten Moleküle einen Singulett-Grundzustand S_0 besitzen, erfolgt die elektronisch-vibronische Anregung auch in einen Singulettzustand [5]. Darauf können verschiedene strahlende, mit durchgehenden Linien dargestellte, oder nichtstrahlende, mit geschlängelten Linien dargestellte, Prozesse folgen.

Zu der Desaktivierung durch Strahlung zählt die Fluoreszenz (F). Dabei relaxiert das Molekül unter Abgabe eines Photons aus dem ersten angeregten Zustand S_1 in den Grundzustand S_0. Ein strahlungsloser Übergang aus einem energetischen Zustand in einen anderen kann durch die innere Konversion (IC) erfolgen. Der Übergang erfolgt zunächst unter Energieerhaltung, wobei die überschüssige elektronische Energie Freiheitsgrade der Kernbewegung anregt. Im Anschluss an das IC befindet sich das Molekül in einem höheren Schwingungszustand des niedriger liegenden elektronischen Zustands. Von dort aus gelangt das Molekül durch Schwingungsrelaxation (VR) in den Schwingungsgrundzustand. Die dabei frei werdende Energie wird in Form von thermischer Energie an die Umgebung abgegeben. Wie bereits erwähnt, ist die innere Konversion auch dafür verantwortlich, dass die strahlenden Prozesse in erster Linie aus dem ersten angeregten Zustand erfolgen. Dieses Phänomen folgt der Regel von Kasha [6].

Strahlungslose Übergänge eines Moleküls unter Änderung seiner Multiplizität sind möglich, obwohl dieser Prozess formal spinverboten ist. Diesen Vorgang bezeichnet man als Interkombination (ISC). Dabei kommt es zum Übergang eines Elektrons von einem elektronisch angeregten Zustand in einen schwingungsangeregten elektronischen Zustand unter Spinumkehr. Ein Beispiel, das auch in Abbildung 1 dargestellt ist, ist der Übergang vom S_1- in den T_1-Zustand. Dafür, dass dieser spinverbotene Übergang stattfindet, sind zwei Faktoren ausschlaggebend [4]:

Einerseits spielt die Ähnlichkeit der Geometrie der beteiligten angeregten Zustände eine Rolle. Dazu können zwei verschiedene Grenzfälle beschrieben werden: Im Falle der starken Kopplung sind die Minima zueinander horizontal verschoben und die Übergangswahrscheinlichkeit wird durch eine Gauß-Funktion beschrieben. Bei schwacher Kopplung gibt es keine horizontale Verlagerung der Potentialhyperflächen zueinander und die Übergangswahrscheinlichkeit hängt exponentiell von der Energiedifferenz ab [7]. Andererseits ist eine starke Spin-Bahn-Kopplung (s. Absatz 1.1.1) nötig, die den Spinwechsel ermöglichen kann, sodass ein Übergang unter Änderung der Multiplizität stattfindet. Diese ist besonders stark in Anwesenheit schwerer Atome, wie zum Beispiel den Übergangsmetallen [8]. Ausgehend von dem niedrigsten angeregten Triplett-Zustand T_1 kann das Molekül im Anschluss phosphoreszieren (P). Dabei wird ein Photon abgegeben und das Molekül relaxiert wiederum unter Spinumkehr in den Grundzustand S_0.

Welcher der genannten, konkurrierenden photophysikalischen Vorgänge sich der Absorption anschließt, hängt in erster Linie von zwei verschiedenen Faktoren ab: der Quantenausbeute und der Lebensdauer. Die Quantenausbeute Φ beschreibt, wie viele der absorbierten Photonen in einem bestimmten darauf folgenden Prozess emittiert werden. Mathematisch lässt sich die Quantenausbeute Φ_i als Maß der Ausbeute eines photophysikalischen Vorgangs wie folgt ermitteln:

$$\Phi_i = \frac{N_i}{N_{Absorption}} \tag{1}$$

Wenn es beispielsweise zur Fluoreszenz keine Konkurrenzprozesse gibt, ist die Quantenausbeute der Fluoreszenz Φ_F gleich 1. Der zweite Faktor, die Lebensdauer τ, ermittelt sich über die Zeit, die vergeht, bis die Hälfte aller Moleküle wieder in den Ausgangszustand zurückgekehrt ist. Für die spinverbotene Phosphoreszenz ist die Lebensdauer tendenziell um ein Vielfaches länger als bei der für die Fluoreszenz.

1.1.1 Spin-Bahn-Kopplung

Die Spin-Bahn-Kopplung ist ein wesentlicher Faktor für die in der nicht-relativistischen Quantentheorie spinverbotenen Übergänge Interkombination und Phosphoreszenz. Sie basiert, wie der Name schon sagt, auf Wechselwirkungen zwischen Elektronenspin und Bahndrehimpuls. Die Stärke der Wechselwirkung wird dabei durch die relative Stellung der Drehimpulse zueinander und der Beiträge der einzelnen magnetischen Momente determiniert.

Anschaulich lässt sich dieses Phänomen mit Hilfe des Bohrschen Atom-Modells erklären: Betrachtet man in einem Atom ein Elektron im Ruhezustand, so kreist aus der Sicht des Elektrons der Atomkern um ihn. Dadurch erzeugt der Kern ein magnetisches Feld $\overrightarrow{B_1}$, welches auf das Elektron wirkt. Auch das Elektron besitzt ein magnetisches Moment $\overrightarrow{\mu_s}$, sodass beide magnetischen Momente miteinander koppeln. Auf Grund der zwei möglichen relativen Ausrichtungen des Spindrehimpulses $\overrightarrow{s_l}$ zum

Bahndrehimpuls $\vec{l_i}$ (parallel und antiparallel) ergeben sich zwei Energieniveaus, die experimentell in der Feinstruktur von Atomspektren zu erkennen sind. Die Spin-Bahn-Kopplung steigt in Einelektronenatomen mit der Kernladung Z^4 an, da die Stärke des magnetisches Feld $\overrightarrow{B_1}$ mit der Kernladung zunimmt. Diese Korrelation lässt sich dadurch erklären, dass sich bei einer starken Kernladung das Elektron näher am Kern aufhält [8]. Damit ist bei schweren Atomen, zu denen auch Iridium gehört, die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen im Vergleich zur Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigbar. Die Spindrehimpulse $\vec{s_i}$ und Bahndrehimpulse $\vec{l_i}$ jedes Elektrons i koppeln daher zunächst zum Gesamtdrehimpuls der einzelnen Elektronen $\vec{j_i}$, bevor diese dann zum Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ koppeln (= jj-Kopplung):

$$\vec{j_i} = \vec{l_i} + \vec{s_i} \tag{2}$$

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j_i} \tag{3}$$

Bei leichten Atomen kann die Spin-Bahn-Kopplung noch als Störung angesehen werden, da sie um ca. 10^{-3} kleiner als die Coulomb-Wechselwirkung ist. Durch diese relativ schwachen Wechselwirkungen der Elektronen i koppeln zunächst die einzelnen Spindrehimpulse $\vec{s_i}$ und Bahndrehimpulse $\vec{l_i}$, die dann zusammen den Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ ergeben (= LS-Kopplung).

Die Spin-Bahn-Kopplung ist aber nicht nur für die Aufspaltung der Energieniveaus sondern auch für das ISC verantwortlich. Das resultiert daraus, dass die elektronischen Zustände unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkungen keine reinen Spinzustände mehr sind. Sie sind spingemischt und dies kann bei energetisch nah beieinanderliegenden Zuständen zu ISC führen [9]. Die Spin-Bahn-Kopplung kann in der nicht-relativistischen Beschreibung zwar beschrieben, aber nicht erklärt werden. Dafür benötigt man die relativistische Quantenmechanik (s. Absatz 2.5).

1.1.2 Franck-Condon-Prinzip

Der Übergang vom Grundzustand in einen angeregten Zustand kann in verschiedenste Schwingungsenergieniveaus erfolgen. Welcher Übergang dabei am wahrscheinlichsten ist, kann über das Franck-Condon-Prinzip ermittelt werden. Dieses Prinzip basiert auf der Born-Oppenheimer-Näherung: Elektronen haben eine deutlich geringere Masse als Kerne, sodass sie sich um ein Vielfaches schneller bewegen. Folglich ändert sich während eines elektronischen Übergangs der Kernabstand R nicht. Im Diagramm kommt es zu vertikalen Anregungen (s. Abbildung 2). In welchen Schwingungszustand angeregt wird, hängt von der Wellenfunktion des Schwingungsgrundzustands in S_0 und den Wellenfunktionen der verschiedenen Schwingungsniveaus des angeregten Zustands ab. Die wahrscheinlichste Anregung erfolgt in das Schwingungsniveau, das in der Nähe des Gleichgewichts die höchste Amplitude hat.

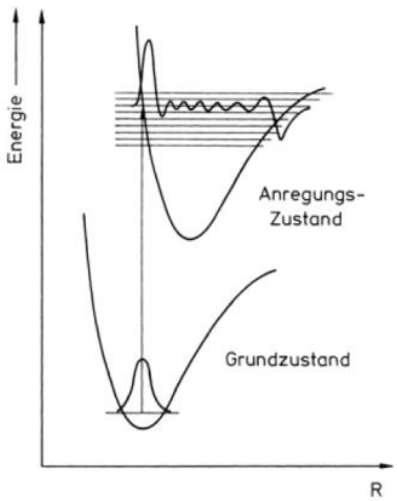


Abbildung 2: Franck-Condon-Prinzip [64]

Quantenmechanisch ausgedrückt bedeutet dies, dass sich die beiden Wellenfunktionen am stärksten ähneln müssen, damit das Überlappungsintegral am größten ist. Dieses Prinzip bedeutet allerdings nicht, dass nur dieser Übergang stattfindet. Auch benachbarte Übergänge sind möglich, wenn auch mit geringerer Wahrscheinlichkeit [8]. Dies führt dazu, dass es keinen scharf definierten Übergang gibt, sondern sich verschiedene Schwingungsübergänge überlagern. Aber auch Rotationsniveaus, welche in den Abbildungen nicht dargestellt sind, sind in Spektren zu erkennen, sodass vor allem große, mehratomige Moleküle breite, strukturlose Banden bilden [4]. In quantenchemischen Rechnungen ist es natürlich möglich, diese Übergänge eindeutig zuzuordnen. In der Spektroskopie bleibt nur die Reduktion der Übergänge durch Spektren bei niedrigen Temperaturen.

1.1.3 Oszillatorstärke

Das Franck-Condon-Prinzip beschreibt, welche Übergänge am wahrscheinlichsten stattfinden. Ob diese allerdings auch intensiv sind, kann über die Oszillatorstärke f berechnet werden [8]:

$$f = \frac{8\pi^2 m_e \nu |\mu|^2}{3he^2} \tag{4}$$

Entscheidend ist dabei die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung ν und das Übergangsdipolmoment μ, das ein Maß für die Ladungsverschiebung eines Elektronenübergangs ist. Die Oszillatorstärke f eines Übergangs wird dabei mit einem klassisch harmonisch gebundenen Elektron verglichen, das um den Kern schwingen kann (f = 1). Dabei gilt, dass die Helligkeit eines Übergangs mit f steigt. Diese nimmt mit dem Übergangsdipolmoment μ zu, was verdeutlicht, dass eine größere Ladungsverschiebung beim Übergang mit einer stärkeren Absorption oder Emission korreliert. Spinverbotene S-, T-Übergänge erreichen meist nur eine Oszillatorstärke von ca. 10^{-5} [8].

1.1.4 Photophysikalische Prozesse metallorganischer Übergangsmetallkomplexe

Durch das Vorhandensein von Zentralatom und Liganden können die elektronischen Übergänge im Komplex unterschiedlich lokalisiert sein. Konkret unterscheidet man die folgenden Übergänge: MC- (Metal Centered) Übergänge mit überwiegendem Metall-Charakter, LC- (Ligand Centered) Übergänge, die zwischen Orbitalen an den Liganden stattfinden, MLCT- (Metal-Ligand-Charge Transfer) Übergänge, bei denen formal das Zentralatom oxidiert und der Ligand reduziert wird, und LMCT- (Ligand-Metall-Charge Transfer) Übergänge [10].

Tabelle 1: Übergänge in Übergangsmetallkomplexen

	MC	**LC**	**MLCT**	**LMCT**
Übergang	d → d*	π → π*	d → π*	π → d*

Durch das schwere Übergangsmetall als Zentralatom und der dadurch auftretenden Spin-Bahn-Kopplung (s. Absatz 1.1.1) kann in Übergangsmetallkomplexen leicht ISC auftreten, sodass der Triplett-Zustand bevölkert wird und Phosphoreszenz auftritt. Das führt unter anderem dazu, dass hoch effiziente phosphoreszierende Farbstoffe hergestellt werden können [11].

1.2 Ligandenfeldtheorie

Die Ligandenfeldtheorie beschäftigt sich mit Voraussagen über die Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen. Sie basiert auf einem rein elektrostatischen Modell, wobei ausschließlich die Liganden und die d-Elektronen des Zentralatoms berücksichtigt werden. Die Beschränkung auf die d-Orbitale kann damit begründet werden, dass Übergangsmetalle, wie zum Beispiel das Iridium, unaufgefüllte d-Orbitale besitzen (s. Absatz 1.4).

Das zentrale Übergangsmetall ist positiv geladen, der Ligand negativ. Bei neutralen Liganden wird dieser als Dipol beschrieben, der in Richtung des Zentralatoms negativ polarisiert ist [12]. Zunächst einmal wird die elektronische Abstoßung zwischen den d-Elektronen des Zentralatoms und den Elektronen des Ligandens betrachtet, welche sich in einem kugelsymmetrischen Ligandenfeld um das Zentralatom verteilen. Diese führt zu einer Energieerhöhung. Im zweiten Schritt werden sowohl die Liganden als auch die d-Elektronen als Punktladung dargestellt. Die Liganden ordnen sich auf Grund der elektronstatischen Abstoßung so um das Metallzentrum, dass sie den größtmöglichen Abstand voneinander haben. Das begründet auch die oktaedrische Umgebung des Iridiums(III) in seinen Komplexen (s. Absatz 1.4). Durch diese neue Anordnung der Liganden bleibt zwar die mittlere Energie erhalten, allerdings wird die Entartung aufgehoben. Der Grund dafür liegt in der realen Position der Liganden im Oktaederfeld, in dem die Liganden entlang der Achsen des kartesischen Koordinatensystems angeordnet sind (s. Abbildung 3). Dadurch ist der Gleichgewichtsabstand zwischen Ligand und d-Orbitalen unterschiedlich groß, was zu erhöhter elektrostatischer Abstoßung bei den d_{z^2}- und $d_{x^2-y^2}$-Orbitalen führt. Diese Orbitale sind damit energetisch ungünstiger. Die energetische Aufspaltung zwischen den Orbitalen wird als Ligandenfeldaufspaltung 10 Dq oder Δ_o bezeichnet und hängt von der Besetzung der Orbitale ab (s. Abbildung 4).

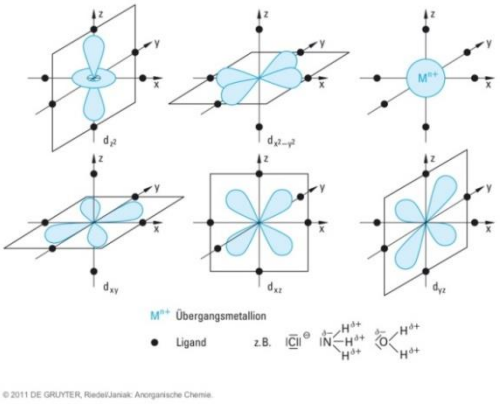


Abbildung 3: Wechselwirkung der d-Orbitale mit den Liganden im Oktaederfeld [65]

Grundsätzlich gilt bei der Besetzung auch die Vorgehensweise: energetische Reihenfolge, Pauli-Prinzip und Hundsche Regel. Komplexe, die diesen Regeln folgen und damit eine minimale Anzahl ungepaarter Elektronen haben, werden als low-spin bezeichnet. Ist die Ligandenfeldstabilisierungsenergie im Vergleich zur Spinpaarungsenergie allerdings kleiner, ist es energetisch günstiger, die energetisch höheren e_g-Orbitale zu besetzten. Diese Komplexe werden als high-spin bezeichnet.

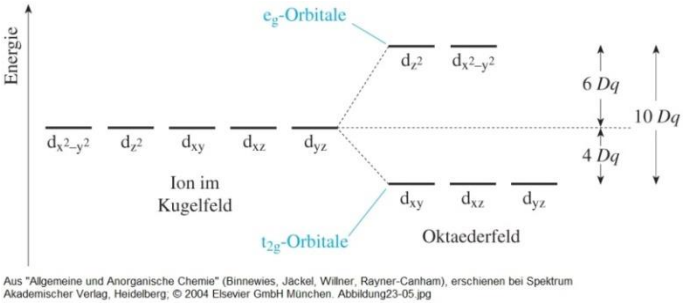


Abbildung 4: energetische Lage und Aufspaltung der d-Orbitale im Oktaederfeld [66]

Die bisher betrachtete Elektronenabstoßung kann noch nicht zu einem stabilen Komplex führen. Der Energiegewinn und damit die treibende Kraft für stabile Komplexe kommt aus der elektrostatischen Anziehung zwischen dem positiv geladenen Zentralion und den Elektronen der Liganden (= Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE)).

1.3 Molekülorbitaltheorie

Die Ligandenfeldtheorie (s. Absatz 1.2) beschreibt recht einfach das Verhalten von Übergangsmetallkomplexen. Auf Grund der Tatsache, dass sie nur elektrostatische Wechselwirkungen beinhaltet, liefert sie aber kein realistisches Bild, in dem auch kovalente Bindungsanteile berücksichtigt werden. Eine umfassendere Erklärung gibt dagegen die Molekülorbital(MO)-Theorie. Sie basiert auf der LCAO-Methode (= Linear Combination of Atomic Orbitals), bei der die Molekülorbitale als Linearkombination der Atomorbitale beschrieben werden. Dabei finden ausschließlich die Valenzatomorbitale Berücksichtigung, die an der Bindung beteiligt sind. Zudem muss für die Bindungsbeschreibung beachtet werden, dass die sich überlappenden Metall- und Ligandenorbitale eine passende Geometrie aufweisen. Die sich bildenden, über das ganze Molekül delokalisierten MOs spalten sich in bindende und antibindende auf und können einen π- (Ladungsdichte unter- und oberhalb der Knotenebene) oder σ-Charakter (Ladungsdichte auf der Knotenebene) besitzen. Erst nach Bildung der Molekülorbitale werden die Elektronen gemäß des Aufbauprinzips auf die MOs verteilt, sodass zunächst die bindenden MOs besetzt werden, was zu einem Energiegewinn und damit zur Stabilität des Komplexes führt.

Wird dieses Prinzip auf einen oktaedrischen 3d-σ-Komplex angewandt, ergibt sich folgendes Bild (s. mittleres Bild Abbildung 5): Am stärksten wechselwirken die s- und p-Orbitale mit den σ-Orbitalen der Liganden, woraus die energiereichsten t_{1u}^*- und a_{1g}^*-Molekülorbitale und die analogen energieärmsten MOs entstehen. Zudem wechselwirken das d_{z^2}- und das $d_{x^2-y^2}$-Orbital mit den Ligandenorbitalen, da diese die passende räumliche Lage besitzen. Die daraus resultierenden e_g- und e_g^*-Orbitale sind durch die schwächere Überlappung nur leicht von ihrem Schwerpunkt verschoben. Die anderen drei d-Orbitale sind an der Bindung nicht beteiligt und werden daher zu den nichtbindenden t_{2g}-MOs (s. Abbildung 3). Die zwölf Elektronen der Ligandenorbitale besetzten die sechs niedrig liegenden Molekülorbitale, die Elektronen des Metalls t_{2g}- und die e_g^*-Orbitale. Demzufolge entspricht der mittlere Teil des MO-Schemas (s. Abbildung 5) der Ligandenfeldtheorie (s. Absatz 1.2).

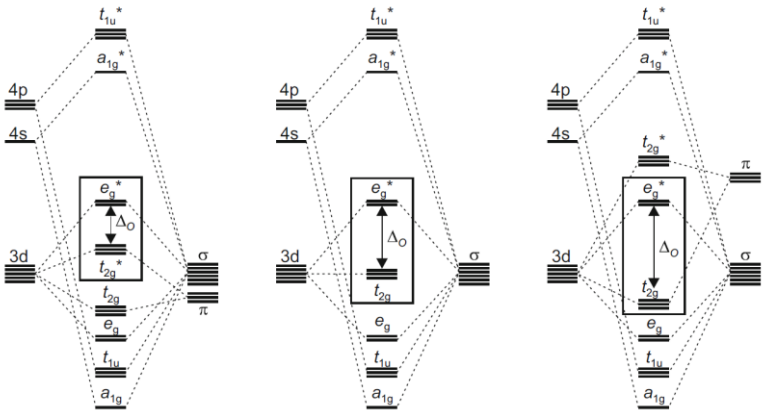


Abbildung 5: MO-Schemata von π-Donor-, σ-Donor- und π-Akzeptorkomplexen [12]

Verfügt der Ligand zusätzlich über einen π-Charakter, so können die p- oder π-Ligandenorbitale auch mit den d_{xy}-, d_{xz}-, d_{yz}-Orbitalen überlappen, sodass bindende t_{2g}- und antibindende t_{2g}^*-Orbitale entstehen. Deren energetische Lage hängt von der Tatsache ab, ob es sich um π-Donoren oder π-Akzeptoren handelt. Während im π-Donoren-Liganden die π-Orbitale besetzt sind und die t_{2g}^*-Orbitale

damit energetisch unterhalb der e_g^*-Orbitale liegen, sind im Fall des π-Akzeptors die π-Orbitale unbesetzt und energetisch oberhalb der σ-Orbitale (s. Abbildung 5). Daraus resultiert, dass die t_{2g}^*-Orbitale eine höhere Energie besitzen als die e_g^*-Orbitale und die Ligandenfeldaufspaltung zunimmt [13].

1.4 Iridiumkomplexe

Iridium ist ein Element der neunten Hauptgruppe (= Cobaltgruppe) und besitzt die Ordnungszahl 77. Mit einem Anteil von 0,001 ppm an der Erdkruste zählt es zu den selteneren Elementen. Die Elektronenkonfiguration beträgt $[Xe]4f^{14}5d^{7}6s^{2}$, sodass die d-Schale nicht vollständig besetzt ist [13].

Die wichtigste Oxidationszahl des Iridiums ist III [13]. Die dadurch entstehenden Komplexe besitzen eine d^6-Konfiguration, wobei Iridium oktaedrisch umgeben ist. Die dominierende Form ist der diamagnetische low-spin, der in erster Linie durch die hohe LFSE (s. Absatz 1.2) stabilisiert wird [13]. Bezüglich des Einflusses der Liganden auf die thermodynamische Stabilität gilt die Tendenz, dass sich die Stabilität mit weichen Donorliganden erhöht [14].

Nicht nur unter den Iridiumkomplexen sondern auch allgemein unter den Komplexen der neunten Gruppe dominieren die Iridium(III)komplexe. Zudem gehören sie neben den Platinkomplexen zu den meist verwendeten Übergangsmetallkomplexen bei OLEDs [11]. Vorteilhaft ist, dass durch Iridiumkomplexe das gesamte Emissionsspektrum abgedeckt werden kann (s. Abbildung 6) [15].

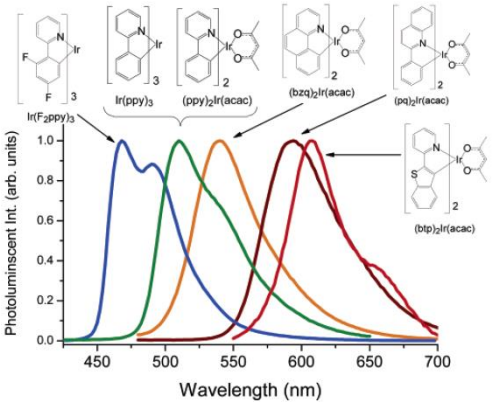


Abbildung 6: Beispiele für Iridium-komplexe und ihre Emissionen [15]

1.5 N-heterocyclische Carbene

N-heterocyclische Carbene (= NHC) sind heterocyclische Verbindungen, welche sowohl ein Carben-Kohlenstoff als auch mindestens ein Stickstoffatom enthalten. Der zweiwertige Carben-Kohlenstoff besitzt nur sechs Außenelektronen und liegt in der Oxidationsstufe II vor. Durch das unvollständige Elektronenoktett handelt es sich um eine Elektronenmangelverbindung, die lange Zeit als instabile Verbindung angesehen wurde und nur in Zwischenstufen abgefangen und nachgewiesen oder in Komplexen stabilisiert werden konnte [16]. Letztere wurden unter anderem durch Wanzlick 1968 direkt aus Imidazoliumsalzen synthetisiert [17]. Aber erst durch die Entdeckung und den Zugang zu stabilen, freien, N-heterocyclischen Carbenen durch Arduengo Anfang der 1990er Jahre [3] traten diese Verbindungen wieder in den Mittelpunkt der Forschung [18].

1.5.1 C-C ungesättigte Carbene

Die meisten isolierbaren C-C-ungesättigten Carbene leiten sich vom ungesättigten Imidazol-2-yliden (s. Abbildung 7) ab [19]. Diese Verbindungen sind thermodynamisch stabil, wobei zwei elektronische Effekte von Bedeutung sind: Zum einen führt die Elektronegativitätsdifferenz von 0,49 (nach Pauling) zwischen Kohlenstoff und Stickstoff dazu, dass die ungepaarten Elektronen des Kohlenstoffs stabilisiert werden (σ-Effekt). Zum anderen können die freien Elektronenpaare der Stickstoffe an das unbesetzte p-Orbital des Kohlenstoffs donieren (π-Effekt). Dieser Effekt spielt allerdings nur eine untergeordnete Rolle [18].

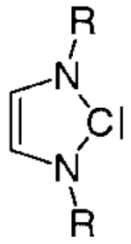


Abbildung 7: Imidazol-2-yliden [19]

Die Stabilität der ungesättigten Fünfringe wird zudem durch die 6π-Elektronen-Delokalisation verstärkt. Diese Tatsache führt auch dazu, dass das ungesättigte Carben um ca. 20 $\frac{kcal}{mol}$ stabiler als die entsprechenden gesättigten Verbindungen ist [18].

1.5.2 N-heterocyclische Carbenliganden

N-heterocyclische Carbene zeichnen sich als weiche, elektronenreiche σ-Donor-Liganden (s. Absatz 1.3) aus, die dem Komplex zwei Elektronen beisteuern und nur einen schwachen π-Akzeptorcharakter besitzen [16]. Durch diese Eigenschaften ähneln sie in ihrem Koordinationsverhalten Ethern, Aminen, Isocyaniden und Phosphanen [19].

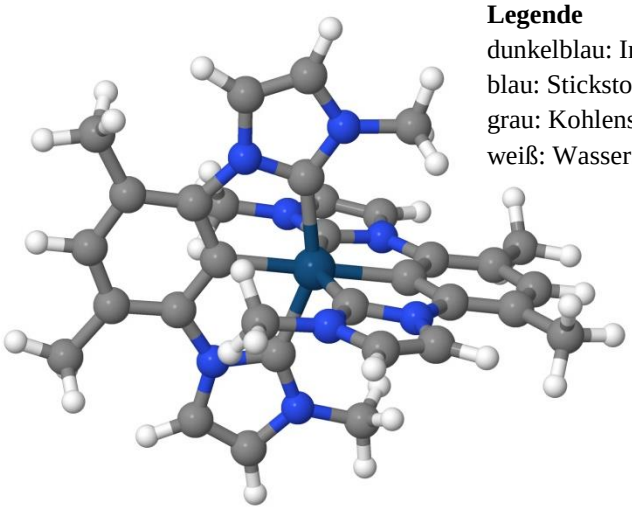
NHC können mit fast allen Übergangsmetallen und auch mit Hauptgruppenelementen wie Beryllium oder Iod Komplexe bilden [19]. Zudem kann der Ligand selbst auf vielfache Weise modifiziert werden. Dies geschieht vor allem durch verschiedene funktionelle Gruppen am Stickstoff des Imidazolrings [11]. Diese Vielseitigkeit macht sie besonders interessant und führt zu verschiedensten Anwendungsmöglichkeiten.

Zunächst fokussierte sich die Forschung auf die katalytischen Fähigkeiten der NHC-Liganden. Sie wurden zu einer der etablierten Klassen unter den metallorganischen Katalysatoren wie z.B. der Grubbs-Katalysator in der Olefinmetathese [19]. Doch auch in anderen Anwendungsgebieten lässt sich ein großes Potential dieser Verbindungsklasse erkennen. Dazu zählen Silber(I)-NHC-Komplexe als antimikrobielle Substanzen, Antitumorwirkstoffe in Form von Gold-, Silber-, Kupfer- oder Palladiumkomplexen, die Herstellung von flüssigkristalliner NHC-Verbindungen oder von metallorganischen Polymeren, in denen NHC-Komplexe in die Hauptkette eingebaut werden können. Ein weiterer vielversprechender Anwendungsbereich der N-heterocyclischen Carbene ist die Photophysik [20]. Dabei ist besonders hervorzuheben, dass mit Hilfe von NHC-Metallkomplexen auch blaue Emitter zugänglich sind, die beispielsweise für organische Leuchtdioden (= OLED) eine große Bedeutung haben [11].

Neben der Vielseitigkeit der Carbenkomplexe ist ein weiterer Vorteil, dass sie sich preisgünstig und leicht mit Hilfe der sogenannten Ammoniak-Methode [19] synthetisieren lassen. Das lässt vermuten, dass N-heterocyclische Verbindungen auch in der Zukunft eine wichtige Rolle in der Chemie spielen werden [18].

1.5.3 (4,6-dimethyl-1,3-phenyl-κC^2)bis(1-methylimidazol-2-yliden)iridium

(4,6-dimethyl-1,3-phenyl-κC^2)bis(1-methylimidazol-2-yliden)iridium, kurz $[Ir^{Me}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$, ist ein kationischer Übergangsmetallkomplex. Es ist von zwei tridentaten NHC-Liganden meridional umgeben (s. Abbildung 8). Die Punktgruppe ist D_{2d}. Die Liganden setzen sich aus zwei 1-Methylimidazol-2-yliden-Ringen zusammen, die über einen zweifach methylierten Phenylring verbunden sind. Sowohl der NHC-Ring (s. Absatz 1.5.2) als auch der Phenylring [10] gehören zur Gruppe der σ-Donor-Liganden mit schwachem π-Akzeptorcharakter.



Legende
dunkelblau: Iridium
blau: Stickstoff
grau: Kohlenstoff
weiß: Wasserstoff

Abbildung 8: $[Ir^{Me}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$

Die größte Besonderheit dieses Komplexes ist die Tatsache, dass er im nahen UV-Bereich emittiert. Der entscheidende Faktor dafür ist eine hohe Ligandenfeldaufspaltung (s. Absatz 1.2) und die damit verbundene große Differenz zwischen HOMO und LUMO. Diese resultiert aus der starken Metall-Ligand-Bindung, welche die antibindenden Orbitale zu höheren Energien und die bindenden Orbitale zu niedrigeren Energien verschiebt [15]. Vor allem die Kombination von NHC- mit Phenylringen im tridentaten Liganden ermöglicht diese starke Ligandenfeldaufspaltung [11]. Weitere Vorteile von $[Ir^{Me}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$ sind die schon genannte hohe Quantenausbeute, die klaren Farben und die hohe Stabilität [1]. Auch sie basiert auf dem starken σ-Donorcharakter des Ligandens, der zu einer kurzen Metall-Ligand-Bindung führt [21]. Das Molekül kann mit Hilfe der Schlenktechnik hergestellt werden [22].

Auf Grund der Zugehörigkeit zu den von NHC-Liganden umgebenen Iridiumkomplexen ist für $[Ir^{Me}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$ ein stabiler, lumineszierender Triplett-Emitter zu erwarten, dessen T_1-Zustand eine Lebensdauer im Mikrosekundenbereich hat [11]. Die Hauptquantenzahl von Iridium ist sechs, sodass die jj-Kopplung eine gute Näherung für die Spin-Bahn-Kopplung (s. Absatz 1.1.1) dieses Moleküls ist [23].

2 Methoden

2.1 Dichtefunktionaltheorie

Die Grundidee der Dichtefunktionaltheorie (= DFT) ist die Berechnung des elektronischen Grundzustands über die ortsabhängige Elektronendichte. Gemäß des ersten Hohenberg-Kohn-Theorems [24] kann die Grundzustandsenergie über das Dichtefunktional E[ρ(r)] dargestellt werden. Dies geschieht unter der Annahme, dass das Integral der Elektronendichte die Anzahl der Elektronen N ergibt:

$$\int \rho(r)dr = N \tag{5}$$

Der große Vorteil dieser Methode ist, dass die Abhängigkeit eines N-Teilchensystems im Vergleich zu wellenfunktionsbasierten Methoden von 3N auf 3 Koordinaten reduziert wird. Die daraus resultierende Komplexitätsreduktion macht es möglich, auch größere Moleküle mit relativ wenig Rechenaufwand zu berechnen. Für diesen Fortschritt wurde Walter Kohn 1998 mit dem Nobelpreis der Chemie ausgezeichnet [4]. Auch für Moleküle mit Übergangsmetallzentren liefert die DFT-Methode gute Ergebnisse bei Berechnungen des Grundzustandes [23], sodass diese Methode für $[Ir^{Me}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$ geeignet ist.

Wie oben beschrieben, lässt sich über die Grundzustandsdichte die Grundzustandsenergie eindeutig berechnen. Dies erfolgt durch das Variationsprinzip, bei dem die Grundzustandsenergie E_0 durch die iterative Bestimmung des Minimums ermittelt werden kann (zweites Hohenberg-Kohn-Theorem [24]):

$$E[\rho'(r)] \geq E[\rho(r)] \tag{6}$$

Dafür wird die Energie des Systems in kinetische Energie der Elektronen $T[\rho(r)]$, Coulomb-Wechselwirkungen von Kern und Elektronen $E_{ne}[\rho(r)]$, die Wechselwirkungen von Elektronen $J[\rho(r)]$ und die Austauschwechselwirkung $K[\rho(r)]$ aufgeteilt:

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{ne}[\rho(r)] + J[\rho(r)] + K[\rho(r)] \tag{7}$$

Dabei lassen sich die klassischen Coulomb-Wechselwirkungen exakt berechnen, wohingegen das Funktional der kinetischen Energie der Elektronen und das der Austauschwechselwirkungen nicht eindeutig bestimmbar ist. Eine mögliche Lösung zur näherungsweisen Beschreibung dieser Terme bietet der Kohn-Sham-Formalismus. Analog zur Störungstheorie wird dabei die Energie in einen exakten und in einen Störungsterm unterteilt. Bei der kinetischen Energie wird als exakt berechenbarer Term die kinetische Energie ohne Wechselwirkungen $T_0[\rho(r)]$ betrachtet. Die Berechnung des Funktionals $T_0[\rho(r)]$ erfolgt dabei nicht über die Elektronendichte sondern aus den Orbitalen. Hinzu kommen als Korrekturterme in Form des Kohn-Sham-Austausch-Korrelationsfunktionals $E_{xc}[\rho(r)]$ die Faktoren, die nicht durch konkrete Formeln berechnet werden können. Mathematisch betrachtet enthält $E_{xc}[\rho(r)]$ die Differenz zwischen der wahren kinetischen Energie $T[\rho(r)]$ und der kinetischen Energie ohne Wechselwirkungen $T_0[\rho(r)]$ und die Differenz der wahren Elektron-Elektron-Wechselwirkungen $V[\rho(r)]$ und der exakt berechenbaren Coulomb-Wechselwirkungen $J[\rho(r)]$:

$$E_{xc}[\rho(r)] = (T[\rho(r)] - T_0[\rho(r)]) + (V[\rho(r)] - J[\rho(r)]) \tag{8}$$

Aus Gleichung (7) und (8) folgt dann das modifizierte Kohn-Sham-Dichtefunktional:

$$E_{Kohn-Sham}[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_{ne}[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (9)$$

Die Dichtefunktionaltheorie an sich ist eine exakte Lösung zur Bestimmung des Grundzustandes [24]. Da aber nur genäherte Kohn-Sham-Austausch-Korrelationsfunktionale $E_{xc}[\rho(r)]$ gefunden werden können, liefert die Dichtefunktionalrechnung nur genäherte Ergebnisse. Daher ist für den Erfolg der auf der DFT-Methode basierenden Rechnungen entscheidend, dass ein passendes Kohn-Sham-Austausch-Korrelationsfunktional $E_{xc}[\rho(r)]$ gefunden wird. Ein erster Ansatz zur Bestimmung von $E_{xc}[\rho(r)]$ ist die Local Spin Density Approximation (= LSDA). Sie basiert auf dem Modell eines homogenen Elektonengases. Da dabei nur die Spin- und Elektronendichte berücksichtigt wird, kann dieses Modell nur als erste Näherung dienen und entspricht nicht der Realität. Darauf aufbauend wurde das SVWN (= Slater, Vosko, Wilk, Nusair) Funktional entwickelt, welches ein auf der LSDA-Methode basierendes Austauschfunktional von Slater enthält. Der Korrelationsteil von Vosko, Wilk und Nusair ist dagegen parametrisiert. Eine weitere Näherung zur Entwicklung des Kohn-Sham-Austausch-Korrelationsfunktionals ist die General Gradient Expansion Approximation (= GGA). Dabei wird $E_{xc}[\rho(r)]$ über die Elektronendichte und deren erste Ableitung beschrieben. Der Nachteil dieser Methode ist, dass der Gradient bei der Integration die Gesamtzahl der Elektronen verfälscht. Daher sind die heutzutage gängigsten Funktionale Hybridfunktionale, welche auch in dieser Arbeit verwendet wurden (s. Absatz 2.6) [23].

Auch wenn die DFT zuverlässige Ergebnisse liefert und praktikabel ist, gibt es zwei wesentliche Nachteile. Zum einen kann die berechnete Grundzustandsenergie auf Grund der eingeführten Parameter nicht sukzessive verbessert werden, was bei ab-initio-Rechnungen der Fall wäre. Allerdings ergibt sich aus dem zweiten Hohenberg-Kohn-Theorem (s. Gleichung (6)), dass bei Vergleichsrechnungen immer der Grundzustand der bessere ist, der die niedrigere Energie hat [23]. Zum anderen wird nicht die statische Elektronenkorrelation berücksichtigt, die durch beieinanderliegende entartete Konfigurationen entsteht. Diese Korrelation spielt bei Übergangsmetallkomplexen eine besondere Rolle [25]. Sie kann durch Einbezug der Multireference Configuration Interaction behoben werden.

2.2 Dichtefunktionaltheorie in Kombination mit Multireference Configuration Interaction

Neben der Tatsache, dass die DFT nur die dynamische Elektronenkorrelation berücksichtigt, ist ein weiterer Nachteil, dass damit nur der Grundzustand und nicht angeregte Zustände berechnet werden können. Damit reicht die DFT für das Verständnis von photophysikalischen Eigenschaften nicht aus. Eine mögliche Abhilfe schafft dafür die Methode der Multireference Configuration Interaction (= MRCI). Dabei werden gewichtete Anteile verschiedener Konfigurationen in der Vielelektronenwellenfunktion berücksichtigt, was der Tatsache entspricht, dass angeregte Zustände Anteile verschiedener Konfigurationen enthalten.

$$\psi(1, \dots, N) = a_0\psi_o + \sum_i^{occ.} \sum_r^{vir.} a_i^r \psi_i^r + \sum_{i<j}^{occ.} \sum_{r<s}^{vir.} a_{ij}^{rs} \psi_{ij}^{rs} + \cdots \quad (10)$$

Die Vielelektronenwellenfunktion $\psi(1, \dots, N)$ wird hierbei durch eine Linearkombination aus gewichteten Anteilen verschiedener Konfigurationen dargestellt. Der erste Summand entspricht

hierbei dem Grundzustand, der zweite einer Einzelanregung, der dritte einer Doppelanregung usw. Die Gewichtung erfolgt durch den Faktor a, der variationell ermittelt wird. Werden alle Konfigurationen berücksichtigt, so spricht man von Full-CI. Für größere Moleküle ist dies mit einem zu hohen Rechenaufwand verknüpft, sodass es praktikabler ist, sich auf die Anregungen zu beschränken, die einen großen Einfluss auf die Wellenfunktion haben. Charakteristisch für MRCI ist, dass man nicht nur von einer Referenzwellenfunktion ψ_o ausgeht, sondern dass sich ausgehend von der Grundzustandswellenfunktion eine neue Konfiguration errechnet. Diese Multikonfigurations-wellenfunktion wird dann im nächsten Schritt wieder als Referenzwellenfunktion genommen.

Während die DFT die dynamische Elektronenkorrelation gut beschreibt und auch für große Moleküle praktikabel ist, erfasst die MRCI die statische Korrelation besonders gut. Eine Doppelzählung der dynamischen Elektronenkorrelation wird durch die Parametrisierung der Hamilton-Matrix in der MRCI-Rechnung verhindert [26]. Die Kombination von DFT und MRCI verknüpft somit die Vorteile dieser beiden Methoden. Auch im Vergleich mit fortschrittlichen ab-initio-Methoden wie z.B. CASSCF und CASPT2 zeigt sich, dass die Unterschiede in den relativen Energien dieser Methode mit unter 0,2 eV gering sind. Das unterstreicht die Anwendbarkeit der semiempirischen DFT/MRCI-Methode [26]. Aktuelle Veröffentlichungen von Escuerdo und Thiel belegen zudem die gute Vorhersage der Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen durch DFT/MRCI. Auch wenn, wie bei dieser Methode systematisch zu beobachten ist, die ersten angeregten Zustände unterschätzt werden, ist die energetische Reihenfolge der Zustände richtig und die Beschreibung der angeregten Zustände passend. Damit übertrifft diese Methode in ihrer Genauigkeit auch die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie [25].

Auf Basis der vorangehenden Erklärungen lässt sich schließen, dass mit Hilfe der DFT Gleichgewichtsgeometrien gut optimiert werden können, während die photophysikalischen Eigenschaften des Moleküls durch die Kombination mit MRCI besser beschrieben werden können.

2.3 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Durch die reine Dichtefunktionaltheorie auf Basis der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung können nur elektronische Grundzustände berechnet werden. Für die Optimierung angeregter Zustände empfiehlt sich dagegen die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (= TDDFT; engl. time-dependent density functional theory). Analog zur DFT-Methode, deren Grundlage die Hohenberg-Kohn-Theoreme (s. Absatz 2.1) sind, basiert die TDDFT auf dem Runge-Gross Theorem [27]. Dieses gründet auf der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung und besagt, dass jedes Potential zu genau einer Dichte führt und damit auch alle Eigenschaften, wie zum Beispiel die Energie, über das zeitabhängige Dichtefunktional beschrieben werden können [28].

Zunächst ergab sich bei diesem Ansatz das Problem, dass das Minimum nicht wie bei der reinen DFT durch das Variationsprinzip (zweites Hohenberg-Kohn-Theorem) ermittelt werden konnte und dass das von Runge und Gross beschriebene Wirkungsfunktional nicht adäquat ist. Es liefert lediglich stationäre Punkte [28]. Ein passendes Funktional zur Beschreibung der quantenmechanischen Wirkung konnte aber in Form des Keldysh Wirkungsfunktional von van Leeuwen gefunden werden [29]. Auf dieser Basis lässt sich dann analog zur reinen DFT ein zeitabhängiges Kohn-Sham-Dichtefunktional ermitteln [30] (s. Absatz 2.1).

2.4 Quantenchemische Methode zur Berücksichtigung von Lösungsmitteleffekten

Da in der Praxis vor allem die Eigenschaften von $[Ir^{Me}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$ im Lösungsmittel von Bedeutung sind und der Einfluss des Lösungsmittels durchaus groß sein kann, wurden die Berechnungen am Grundzustand neben denen im Vakuum auch in Acetonitril (= MeCN) durchgeführt. Dieses zählt zu den gängigsten Lösungsmitteln in der Chemie. Durch das Vorhandensein des Lösungsmittels können sich unter anderem durch Verschiebung oder Verbreiterung der spektralen Banden das Absorptionsspektrum und damit die photophysikalischen Eigenschaften des Moleküls verändern. Beispielsweise führt ein polares Lösungsmittel bei einem Molekül mit größerem Dipol zu einer Stabilisierung und damit zu einer Rotverschiebung. Zur Beschreibung der dafür entscheidenden Polarität wird als Maß der elektrischen Polarisierbarkeit die Permittivität ε_0 verwendet.

Für quantenchemische Berechnungen ist die explizite Hinzunahme von Lösungsmittelmolekülen in die Berechnungen sehr aufwendig, sodass verschiedene Kontinuumsmodelle entwickelt wurden, um den Rechenaufwand gering zu halten. Dazu zählt auch das in dieser Arbeit verwendete Conductor-like Screening Model (= COSMO) [31]. COSMO berücksichtigt das Lösungsmittel als kontinuierliches, dielektrisches Medium [32]. In diesem befindet sich das gelöste Molekül, hier $[Ir^{Me}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$, welches von einem Hohlraum (= Kavität) umgeben ist und damit keinen direkten Kontakt zum Kontinuum hat. Das Lösungsmittel kann lediglich in die Grenzfläche der Kavität eindringen (= solvent accessible surface). Die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Molekül und Lösungsmittel erfolgt dann rein über die Elektrostatik. Dabei werden lediglich die kurzreichweitigen Wechselwirkungen des Moleküls mit den Solvensmolekülen an der Grenzfläche und nicht mit dem gesamten Kontinuum berücksichtigt. COSMO kann in andere Programme integriert werden und ermöglicht damit unter anderem auch eine effiziente Geometrieoptimierung in einem Lösungsmittel [31].

2.5 Quantenchemische Methode zur Berücksichtigung von relativistischen Effekten

Bei der Berechnung der Eigenschaften von $[Ir^{Me}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$ ist entscheidend, auch die Spin-Bahn-Kopplung (s. Absatz 1.1.1) in die Kalkulationen miteinzubeziehen. Als relativistischer Effekt wird die Spin-Bahn-Kopplung in der nicht-relativistischen Quantenmechanik nicht berücksichtigt, sodass der Hamilton-Operator um einen Spin-Bahn-Operator erweitert werden muss. In der relativistischen Quantenmechanik ist dieses Phänomen dagegen in der Dirac-Gleichung enthalten. Der Dirac-Hamiltonoperator berücksichtigt den resultierenden Gesamtdrehimpuls $\vec{j_i}$ und nicht die Spindrehimpulse $\vec{s_i}$ und Bahndrehimpulse $\vec{l_i}$ eines einzelnen Elektrons i separat. Allerdings kann diese Einelektronenbetrachtung nicht auf ein Mehrelektronensystem ausgeweitet werden. Um das zu erreichen, kann der folgende Weg gewählt werden:

Die Basis ist der Dirac-Coulomb-Breit-Hamiltonoperator, der einen Vier-Komponentenansatz verwendet. Dieser berücksichtigt sowohl den α- und den β-Spin als auch elektronische und positronische Wechselwirkungen. Durch eine Transformation [33] wird der Dirac-Coulomb-Breit-Hamiltonoperator in einen zweikomponentigen Ansatz reduziert und in einen spinabhängigen und spinunabhängigen Term separiert. Der spinunabhängige so genannte skalarrelativistische Term kann dann leicht in die Berechnungen miteinfließen. Im nicht-relativistischen Grenzfall lässt sich der Spin-Bahn-Wechselwirkungsoperator in Form des Breit-Pauli-Spin-Bahn-Hamiltonoperators darstellen [9]:

$$\hat{H}_{SO}^{BP} = \frac{e^2\hbar}{2m_e^2c^2}\sum_i\sum_l\frac{Z_l}{\hat{r}_{il}^3}(\hat{r}_{il}\times\hat{p}_i)\cdot\hat{s}_i - \frac{e^2\hbar}{2m_e^2c^2}\sum_i\sum_{j\neq i}\frac{1}{\hat{r}_{ij}^3}\left(\hat{r}_{ij}\times\hat{p}_i\right)\cdot(\hat{s}_i + 2s_j) \quad (11)$$

mit

i,j = Elektronen

Z_l = Ladung des Kerns Z

Der erste Summand von $\hat{H}_{SO}^{BP}$, ein Einelektronenoperator, beschreibt dabei die Korrelation des Spins eines Elektrons mit dem eigenen Bahndrehimpuls. Der Zweielektronenoperator berücksichtigt die Wechselwirkungen zwischen der Elektronenbewegung eines Elektrons i um das andere Elektron j mit dem Spin der Elektronen i und j. $\hat{s}_i$ entspricht dem „spin-same-orbit“- und s_j dem „spin-other-orbit“-Term.

$$\hat{H}_{SO}^{BP} = \sum_i \hat{H}_{SO}^{BP}(i) + \sum_i\sum_{j\neq i}\hat{H}_{SO}^{BP}(i,j) \quad (12)$$

Dieser Hamiltonoperator besitzt zwei bedeutende Eigenschaften, die die Anwendung im Rahmen der in dieser Arbeit verwendeten Methoden nicht ratsam macht. Zum einen darf er streng genommen nur in der Störungstheorie erster Ordnung angewandt werden [34]. Zum anderen ist der zweite Term für schwere Atome weniger bedeutend, sodass die Beschreibung durch eine Näherung sinnvoll erscheint [9].

Eine Möglichkeit dafür stellt die Mean-Field-Näherung dar, bei der die kernnahen Orbitale eingefroren werden (= frozen core) und die Zweielektronen-Spin-Bahn-Wechselwirkungen über den α- und β-Spin gemittelt werden [9]. Dadurch entsteht ein effektiver Einelektronenoperator, welcher sich aus dem Einelektronenoperator und dem Mean-Field-Anteil zusammensetzt [35]:

$$\hat{H}_{SO}^{eff} = \sum_i \hat{H}_{SO}^{BP}(i) + \sum_i \hat{H}_{SO}^{mf} \quad (13)$$

Mit dieser Näherung reduziert sich auch der Rechenaufwand.

Eine weitere Möglichkeit, den Rechenaufwand zu reduzieren und gleichzeitig auch relativistische Effekte zu berücksichtigen, bieten die relativistischen effektiven Kernpotentiale (= ECPs) [36]. Diese basieren auf der so genannten „frozen core“-Näherung, bei der zunächst zwischen den kernnahen Rumpfelektronen und den Valenzelektronen unterschieden wird. Die Wechselwirkungen dieser Elektronen werden auf verschiedene Arten erfasst. Sowohl die Wechselwirkungen der Rumpfelektronen untereinander als auch deren Interaktion mit den Valenzelektronen wird durch ein Potential beschrieben. Lediglich die Wechselwirkungen der chemisch bedeutenderen Valenzelektronen untereinander werden explizit behandelt.

Wie bereits erwähnt, können neben diesen nicht-relativistischen Effekten auch relativistische Effekte im effektiven Kernpotential berücksichtigt werden. Diese werden in zwei Gruppen unterteilt: Die spinunabhängigen, skalarrelativistischen Terme enthalten die kinematische, relativistische Korrektur, wodurch z.B. die Masse-Geschwindigkeitsbeziehung berücksichtigt werden kann. Diese Korrektur ist bei Iridium bedeutend, da sich die Elektronen in Kernnähe des schweren Zentralatoms in ihrer Geschwindigkeit der Lichtgeschwindigkeit nähern. Die spinabhängigen Terme enthalten die Spin-Bahn-Kopplung.

Durch die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung sind die Orbitale aufgespalten. Der skalarrelativistische Term wird daher durch den gewichteten Durchschnitt der Potentiale ermittelt [36]:

$$V_l(r_i) = \left[lV_{l,|l-0,5|}(r_i) + (l+1)V_{l,|l+0,5|}(r_i)\right] \tag{14}$$

Auch bei den spinabhängigen Termen des ECPs spielt die Aufspaltung durch die Spin-Bahn-Kopplung eine wesentliche Rolle, sodass sich diese als gewichtete Differenz der Potentiale ergeben [36]:

$$\Delta\hat{V}_{cv,so} = \sum_{l=1}^{L-1} \frac{V_l(r_i)}{2l+1}\left[l\hat{P}_{l,|l+0,5|}(i) - (l+1)\hat{P}_{l,|l+0,5|}(i)\right] \tag{15}$$

Durch diese Vorgehensweise, bei der alle Korrekturen im ECP enthalten sind, können die relativistischen Effekte in einem nicht-relativistischen Operator berücksichtigt werden.

Zur quantenchemischen Berechnung von Spin-Bahn-Effekten gibt es verschiedenste Näherungsmethoden. Eine Möglichkeit, um die spinverbotene Phosphoreszenz zu berechnen, basiert auf den Spin-Bahn-gestörten Wellenfunktionen, die sich über die CI-Entwicklung reiner Multipletts herleiten lassen [37]. Im Folgenden sollen nun die Grundlagen dieser Methodik erläutert werden, indem der spinverbotene Übergang von einem Triplett-Zustand a in einem Grundzustand X betrachtet wird [37]:

Die Störfunktion des Singuletts 1. Ordnung $\psi_X^{(1)}$ basiert auf Grund der Auswahlregeln nur aus Triplett-Zuständen nullter Ordnung. Diese lässt sich als Linearkombination aller reinen Triplett-Multipletts ${}^3\Phi_i^{(0)}$, welche mit den Koeffizienten a_i^* gewichtet werden, schreiben.

$$\left\langle \psi_X^{(1)} \right| = \sum_i^{Tripletts} a_i^* \left\langle {}^3\Phi_i^{(0)} \right| = \sum_i^{Tripletts} \frac{\left\langle {}^1\Phi_X^{(o)} \middle| \hat{H}_{SO} \middle| {}^3\Phi_i^{(o)} \right\rangle}{{}^3E_i^{(o)} - {}^1E_x^{(o)}} \left\langle {}^3\Phi_i^{(0)} \right| \tag{16}$$

Die Entwicklung der Störwellenfunktion 1. Ordnung für den Triplett erfolgt analog zu dem Vorgehen im Singulett. Allerdings sind die drei Komponenten (z.B. x-, y-, z-Komponente) des angeregten Tripletts entartet, sodass sich drei Störwellenfunktionen ergeben. Jede dieser Störwellenfunktionen ergibt sich dabei aus der Linearkombination von ungestörten Singulett-, Triplett und Quintett-Zuständen.

$$\left| \psi_a^{(1)}, T_x \right\rangle = \sum_i^{Singuletts} b_i \left| {}^1\Phi_i^{(0)} \right\rangle + \sum_j^{Tripletts} b_j' \left| {}^3\Phi_j^{(0)} \right\rangle + \sum_j^{Quintetts} b_k'' \left| {}^5\Phi_k^{(0)} \right\rangle =$$
$$\sum_i^{Singuletts} \frac{\left\langle {}^1\Phi_i^{(o)} \middle| \hat{H}_{SO} \middle| {}^3\Phi_a^{(o)}, T_x \right\rangle}{{}^1E_i^{(o)} - {}^3E_a^{(o)}} \left| {}^1\Phi_i^{(0)} \right\rangle + \cdots \tag{17}$$

Mit Hilfe dieser Störwellenfunktionen lassen sich dann die Matrixelemente des elektrischen Dipolübergangs errechnen. Dafür werden die gestörten Wellenfunktionen in die folgende Gleichung eingesetzt:

$$\mu_{el} = \left\langle \psi_X^{(0)} + \psi_X^{(1)} \middle| \sum_j e\vec{r_j} \middle| \psi_a^{(0)} + \psi_a^{(1)} \right\rangle \tag{18}$$

Diese Gleichung lässt sich zunächst dadurch vereinfachen, dass die Triplett- und Quintett-Beiträge zur gestörten Triplett-Wellenfunktion vernachlässigt werden, da diese auf den Singulett-Grundzustand keinen direkten Einfluss haben. Zudem wird die Kopplung der gestörten Wellenfunktionen 1. Ordnung

vernachlässigt, da diese zu einer Störung 2. Ordnung führt. Daraus resultiert dann die folgende Gleichung:

$$\mu_{el} = \left\langle \psi_X^{(0)} \middle| \sum_j e\vec{r_j} \middle| \psi_a^{(1)} \right\rangle + \left\langle \psi_X^{(1)} \middle| \sum_j e\vec{r_j} \middle| \psi_a^{(0)} \right\rangle \tag{19}$$

Setzt man in Gleichung (19) die Störwellenfunktionen ein, so erhält man für eine Komponente (x) des Tripletts:

$$\mu_{el}(a_x, X) = \sum_i^{Singuletts} b_i \left\langle {}^1\Phi_X^{(0)} \middle| \sum_j e\vec{r_j} \middle| {}^1\Phi_i^{(0)} \right\rangle + \sum_i^{Tripletts} a_i^* \left\langle {}^3\Phi_i^{(0)}, T_x \middle| \sum_j e\vec{r_j} \middle| {}^3\Phi_a^{(0)}, T_x \right\rangle \tag{20}$$

Daher ergibt sich das Übergangsdipolmoment eines spinverbotenen Übergangs durch eine Summe von Übergangsdipolmomenten spinerlaubter Übergänge, die mit Spin-Bahn-Koeffizienten gewichtet sind. Für die Wahrscheinlichkeit des elektronischen Übergangs muss das Übergangsdipolmoment noch quadriert werden.

$$W_{el}(a, X) = \frac{4e^2}{3c^3\hbar^4}(E_a - E_X)^3 \mu_{el}(a, X)\mu_{el}^*(a, X) \tag{21}$$

In dieser Arbeit wurde für die Berechnungen der Spin-Bahn-Effekte das SPOCK.CI-Programm verwendet [38]. Dieses kann im Rahmen der DFT/MRCI-Methode [26] angewandt werden. Dabei werden die Spin-Bahn-Wechselwirkungen wie auch die Elektronenkorrelation durch Variation über die Multireferenz-Spin-Bahn-Konfigurationswechselwirkungen (MRSOCI) erfasst. Beide Effekte werden gleichzeitig berücksichtigt, sodass es sich um einen einstufigen Prozess handelt [38]. Auf diese daraus resultierenden Spin-Bahn-gemischten Zustände kann dann direkt der elektrische Dipoloperator wirken. Diese Vorgehensweise, welche von der oben beschriebenen Methodik abweicht, hat den Vorteil, dass auch Störentwicklungen höherer Ordnung berücksichtigt werden, was für einen Iridiumkomplex von Bedeutung ist. Die elektrischen Übergangsdipolmomente können dann direkt dazu verwendet werden, um Übergangsraten zu berechnen [39].

2.6 Details der quantenchemischen Berechnungen

Die Startgeometrie wurde mit Hilfe des Programms SPARTAN erstellt [40]. Darauf aufbauend wurde zunächst die Geometrieoptimierung des Grundzustands mit dem TURBOMOLE-Programm durchgeführt [41] [42]. Sie erfolgte unter Verwendung der D_2-Symmetrie und des Konvergenzkriteriums scfconv = 8. Die Geometrie des Singulett-Grundzustands wurde mit der DFT-Methode optimiert (s. Absatz 2.1). Die darauf aufbauenden Optimierungsrechnungen der Tripletts mit der UDFT-Methode ergaben in C_s-Symmetrie Minima. Die angeregten Singulett-Geometrien wurden mit der TDDFT-Methode ausgehend von der Triplett-Geometrie T_1 A´´ optimiert (s. Absatz 2.3). Die Geometrieoptimierung von S_1 A´ auf Basis der T_1 A´-Geometrie ergab kein anderes Minimum als die Rechnung ausgehend von der T_1 A´´-Geometrie.

Der bei den Optimierungen verwendete Basissatz ist der def-SV(P)-Basissatz (= Split Valence Basissatz mit Polarisation). Dabei werden die Orbitale des Rumpfes mit der Minimalbasis und die Valenzorbitale durch zwei kontrahierte Gaußfunktionen beschrieben. Erweitert wird dieser Basissatz durch Polarisationsfunktionen (= Funktionen höherer Nebenquantenzahl), die dazu dienen, die Polarisation der Elektronendichte auf Grund des Einflusses anderer Kerne und damit vor allem die Elektronenkorrelation besser zu beschreiben [43]. Die Polarisationsfunktionen werden auf alle Atome bis auf den Wasserstoff angewandt, da diese beim Wasserstoff von geringerer Bedeutung sind [44].

Zudem wurde ein effektives Rumpfpotential hinzugefügt (s. Absatz 2.5). Der Grund dafür liegt in der Schwierigkeit bei der Berechnung des Iridiumkomplexes bezüglich der hohen Anzahl an Elektronen, deren Korrelation und der relativistischen Effekte des Übergangsmetalls. Das ECP berücksichtigt alle drei Facetten [45]. Es beschreibt die Rumpfelektronen als Einelektronenterm im Hamiltonoperator. Dabei enthält das justierte ECP sowohl die Wechselwirkungen der Rumpfelektronen untereinander als auch die Wechselwirkungen zwischen Valenz- und Rumpfelektronen. Für Iridium wird in dieser Arbeit das quasirelativistische (def-ECP) ecp-60-mwb (= multielektronenfit Wood-Boring Potential) der Stuttgarter Gruppe verwendet, bei dem die 60 Rumpfelektronen durch das Pseudopotential beschrieben und die 5s-, 5p-, 5d- und 6s- Elektronen als Valenzelektronen behandelt werden [46]. Die Verwendbarkeit des ECPs in Verbindung mit der DFT wurde 1996 von van Wüllen nachgewiesen [47]. Von den realtivistischen Termen wurde nur der skalarrelativistische schon bei der Geometrieoptimierung berüchsichtigt. Der spinabhängige Term wurde erst bei den Spin-Bahn-Rechnungen hinzugefügt.

Die Verwendung des def-SV(P) in Kombination mit dem effektiven Rumpfpotential ecp-60-mwb ist auf Grund der Effizienz und der Genauigkeit für Übergangsmetallkomplexe attraktiv [48].

Als Funktional wurde ein Hybridfunktional eingesetzt. Es besteht aus einer Linearkombination des wellenfunktionsbasierten Hartree-Fock-Austauschterms und des Korrelationsterms, der mit Hilfe der DFT entwickelt wird. Das PBE0 ist eine parameterfreie Weiterentwicklung des PBE (= Perdew, Burke, Ernzerhof) [49] und kombiniert dieses mit exakten Austauschtermen [50]. Dies bedeutet, dass die Austauschenergie zu 25% über den Hartree-Fock-Austauschterm und zu 75% über das PBE-Funktional beschrieben wird. Die Korrelationsenergie wird durch ein mPW-Funktional (= modifiziertes Perdew-Wang-Funktional) berücksichtigt.

Für die Schwingungsanalysen im Vakuum wurde das in TURBOMOLE integrierte Modul AOFORCE verwendet [51] [52]. Die Darstellung der optimierten Molekülstruktur und der Orbitale und auch die exakte Bestimmung der Geometrieparameter erfolgte über JMOL [53].

Die Geometrieoptimierung des Singulett-Grundzustands in Acetonitril basiert auf der optimierten S_0-Geometrie im Vakuum. Das Lösungsmittel wurde dafür im Conductor-like Screening Model (= COSMO) (s. Absatz 2.4) mit einer Permittivität von $\varepsilon_0 = 36$ bei 298 K berücksichtigt [54]. Für die Schwingungsanalysen in Acetonitril wurde mit Hilfe von NUMFORCE eine numerische Analyse durchgeführt [32]. Sowohl COSMO als auch NUMFORCE sind in TURBOMOLE integriert [32].

Zur Berechnung der angeregten Zustände mittels DFT/MRCI (s. Absatz 2.2) wurde MRCI verwendet, das eine Schnittstelle zum TURBOMOLE-Paket besitzt [34]. Diese Kalkulationen bauten auf den optimierten Geometrien auf. Der Basissatz und das ECP blieben im Vergleich zur Geometrieoptimierung gleich. Als Funktional wurde das BH-LYP verwendet, welches wie das PBE0 zu den Hybridfunktionalen zählt.

Das Austausch-Korrelationsfunktional BH-LYP besteht aus dem Becke-Half-and-Half-Austauschterm und dem LYP-Korrelationsfunktional und ist das Standardfunktional in DFT/MRCI-Rechnungen [34]. Die Austauschwechselwirkungen werden dabei zu gleichen Anteilen über das Becke-Funktional und den exakten Hartree-Fock-Term beschrieben [55]. Die Korrelationsenergie fließt über das LYP-Funktional (= Lee, Yang, Parr) in die Berechnung mit ein [56].

Zur Reduktion des Aufwands wurden bei den DFT/MRCI-Rechnungen die untersten und obersten Molekülorbitale eingefroren. Die Selektion erfolgte darüber, an welcher Stelle sich eine große Energielücke befand. Es wurden 40 angeregte Wurzeln berechnet. Die ersten DFT/MRCI-Rechnungen wurden mit einem Selektionsschwellenwert (= esel-Wert) von 0,8 E_h durchgeführt. Die darauf aufbauenden Rechnungen erfolgten mit einem Wert von 1,0 E_h, wobei zuvor der aktive Raum von Singulett und Triplett angeglichen wurde, um auf der DFT/MRCI-Rechnung aufbauend eine Spin-Bahn-Rechnung durchführen zu können. Da in den Triplett-Geometrien die Integrale für eine darauf aufbauende Spin-Bahn-CI-Rechnung zu groß wurden, wurden für diese Zustände gesonderte MRCI-Rechnungen mit neuen Parametern und einem Selektionsschwellenwert von 0,8 E_h durchgeführt. Auf deren Basis wurde dann das Spin-Bahn-CI gerechnet. Sowohl für die Rechnungen mit einem Selektionsschwellenwert von 1,0 E_h als auch für die mit neuen Parametern wurden die Oszillatorstärken mit PROPER berechnet [57].

Für die Berechnung der Spin-Bahn-Effekte wurde das SPOCK.CI-Programm verwendet (s. Absatz 2.5). Dieses kann im Rahmen der DFT/MRCI-Methode [26] angewandt werden. Für jeden Singulettzustand wird beim Spin-Bahn-CI eine Wurzel berücksichtigt, während es beim Triplett auf Grund der verschiedenen Komponenten 3 Wurzeln sind. An beiden Triplett-Geometrien wurden 14 Wurzeln (2 Singulett- und 3 Triplett-Zustände) berechnet.

Das Franck-Condon-Profil der Emission wurde mit Hilfe des VIBES-Programms ermittelt. Gemäß des Frank-Condon-Prinzips könnte jeder vibronische Übergang einzeln berechnet werden (s. Absatz 1.1.2). Für ein solches komplexes Molekül ist dieser Ansatz allerdings zu aufwendig, sodass die Emission über den dynamischen Ansatz kalkuliert wurde [58].

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Geometrieoptimierungen im Vakuum

3.1.1 S_0-Geometrie im Vakuum

Die Geometrieoptimierung des Grundzustands ergibt einen hochsymmetrischen unpolaren, Iridiumkomplex (D_{2d}-Konformation) mit einem Diederwinkel zwischen den beiden Liganden N(13)-C(9)-Ir(1)-C(53) im Wert von 180,0°. Die beiden NHC-Liganden sind folglich analog zueinander, sodass bei der genaueren Beschreibung der Geometrie die Angaben auf einen Liganden reduziert werden können (s. Tabelle 2 u. Tabelle 3). Die Liganden selbst weisen eine ebene Struktur auf, was sich in den Diederwinkeln N(13)-C(9)-Ir(1)-C(16) und N(13)-C(9)-Ir(1)-C(2) mit einem Wert von 0,0° widerspiegelt.

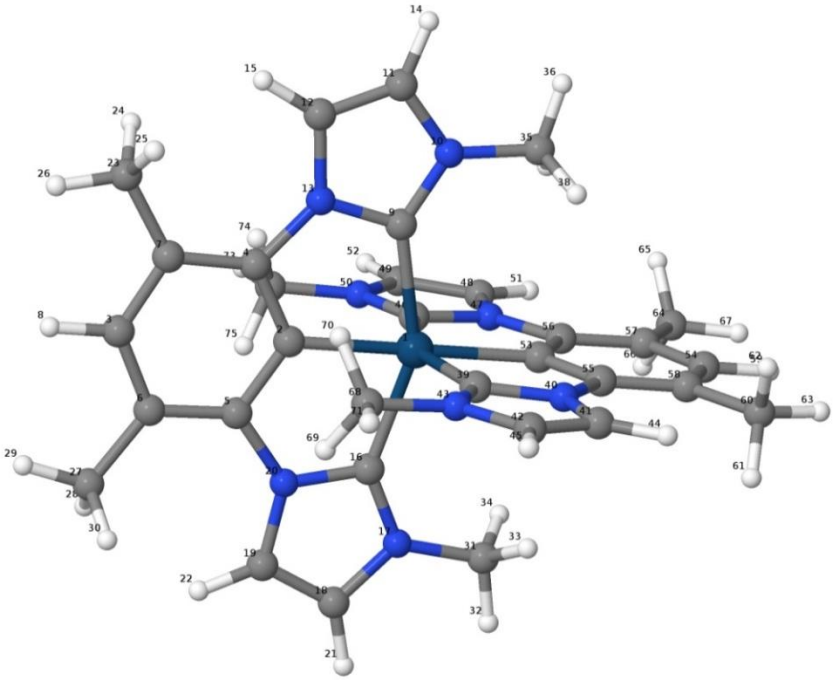


Abbildung 9: optimierte Geometrie von $[Ir^{Me}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$ im Grundzustand mit Atombezeichnungen

Bei der Betrachtung der Bindungslängen zeigt sich, dass mit 2,05 Å (Ir(1)-C(2)), 2,06 Å (Ir(1)-C(9) und Ir(1)-C(16)) die Abstände zwischen den Ligandatomen und dem Zentralatom nahezu identisch sind (s. Tabelle 2). Diese Tatsache steht im Einklang mit dem ähnlichen Charakter von Phenyl- und NHC-Liganden. Zudem stimmen die Abstände mit Iridium-Kohlenstoff-Bindungslängen anderer kationischer Iridiumkomplexe überein [59]. Auch innerhalb der tridentaten Liganden variieren die Bindungslängen kaum. Die Abstände der Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-

Tabelle 2: Vergleich der Bindungslängen im Grundzustand im Vakuum (Auswahl - vollständige Tabelle s. Tabelle 23 Anhang)

Bindung	Theor. Länge [Å]	Exp. Länge [Å] [1]	Theor. Länge [Å] [1]
Ir(1)-C(2)	2,05	2,041	2,061
C(6)-C(27) **C(7)-C(23)**	1,50	-	-
Ir(1)-C(9) **Ir(1)-C(16)**	2,06	2,05	2,084
C(9)-N(10) **C(16)-N(17)**	1,35	-	1,357

Stickstoff-Bindungen liegen durchgängig zwischen 1,35 Å (C(9)-N(10)) und 1,50 Å (C(6)-C(27)), was auf konjugierte Phenyl- und Imidazol-2-yliden-Ringe hinweist.

Auch bei den Bindungswinkeln (s. Tabelle 3) zeigt sich die hohe Symmetrie des optimierten Moleküls. Wie auch bei den Bindungslängen sind die beiden Methylimidazol-2-yliden-Ringe in ihrer Geometrie identisch. Der C(2)-Ir(1)-C(53)-Winkel beträgt 180,0°, was wiederum die meridionale Anordnung der beiden tridentaten Liganden zeigt. Die leicht verzerrte oktaedrische Struktur des kationischen Iridiumkomplexes spiegelt sich darin wider, dass der trans-C(9)-Ir(1)-C(16)-Winkel 152,7° beträgt.

Tabelle 3: Vergleich der Bindungswinkel im Grundzustand im Vakuum (Auswahl - vollständige Tabelle s. Tabelle 24 Anhang)

Winkel	**Theor. Winkel [°]**	**Exp. Winkel [°]** [1]	**Theor. Winkel [°]** [1]
C(2)-Ir(1)-C(53)	180,0	178,8	-
C(9)-Ir(1)-C(16)	152,7	152,3 / 153,0[1]	-
C(2)-Ir(1)-C(9)	76,4	76,0 / 76,5[1]	76,32
C(2)-Ir(1)-C(16)	76,4	76,3 / 76,6[1]	76,32
Ir(1)-C(9)-N(13) **Ir(1)-C(16)-N(20)**	116,2	-	116,72

Die theoretische S_0-Geometrie wurde mit experimentellen Daten [1] für das vergleichbare Molekül (4,6-dimethyl-1,3-phenyl-κC^2)bis(1-butylimidazol-2-yliden)iridium, kurz $[Ir^{nBu}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$ verglichen. Auf Grund der Tatsache, dass der n-Butylsubstituent keinen großen elektronischen sondern eher einen sterischen Einfluss besitzt, ist dieser Vergleich möglich. Es zeigt sich bei ausgewählten Bindungslängen, dass die berechneten Abstände gut mit den experimentell bestimmten übereinstimmen. Allerdings weicht die tatsächliche Geometrie von der idealen D_{2d}-Konformation ab. Dies zeigt sich in erster Linie darin, dass in der Optimierung identische Bindungswinkel voneinander abweichen (s. Tabelle 3). Grundsätzlich ist aber eine gute Übereinstimmung zu finden. Die maximalen Abweichungen betragen 0,4% bei den Bindungslängen (Ir(1)-C(2)) und 0,7% bei den Bindungswinkeln (C(2)-Ir(1)-C(53)). Diese leichten Abweichungen können mit dem im Experiment vorhandenen Gegenion, z.B. PF_6^-, erklärt werden [60]. Die Unterschiede sind allerdings nicht essentiell, sodass das Gegenion weiterhin vernachlässigt wird.

Auch die Vergleiche mit den durch Darmawan et al. kalkulierten Bindungslängen, Bindungs- und Diederwinkeln für $[Ir^{Me}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$ zeigen eine gute Übereinstimmung [1]. Während bei den Diederwinkeln keine Abweichungen in den berechneten Werten zu finden sind, beträgt die maximale Abweichung bei den Bindungslängen 1,2% (Ir(1)-C(9)) und bei den Bindungswinkeln 0,4% (Ir(1)-C(9)-N(13)).

[1] unterschiedliche Bindungswinkel bei den beiden Liganden

3.1.2 Molekülorbitale der Geometrieoptimierung

Die berechneten Grenzorbitale im Grundzustand sind in der folgenden Darstellung zu finden (s. Abbildung 10). Für die genauere Betrachtung der Molekülorbitale siehe Abbildung 19 bis Abbildung 30 im Anhang. Die Energiedifferenz zwischen HOMO (-8,195 eV) und LUMO (-2,929 eV) beträgt 5,226 eV [Literatur [1]: 4,912 eV].

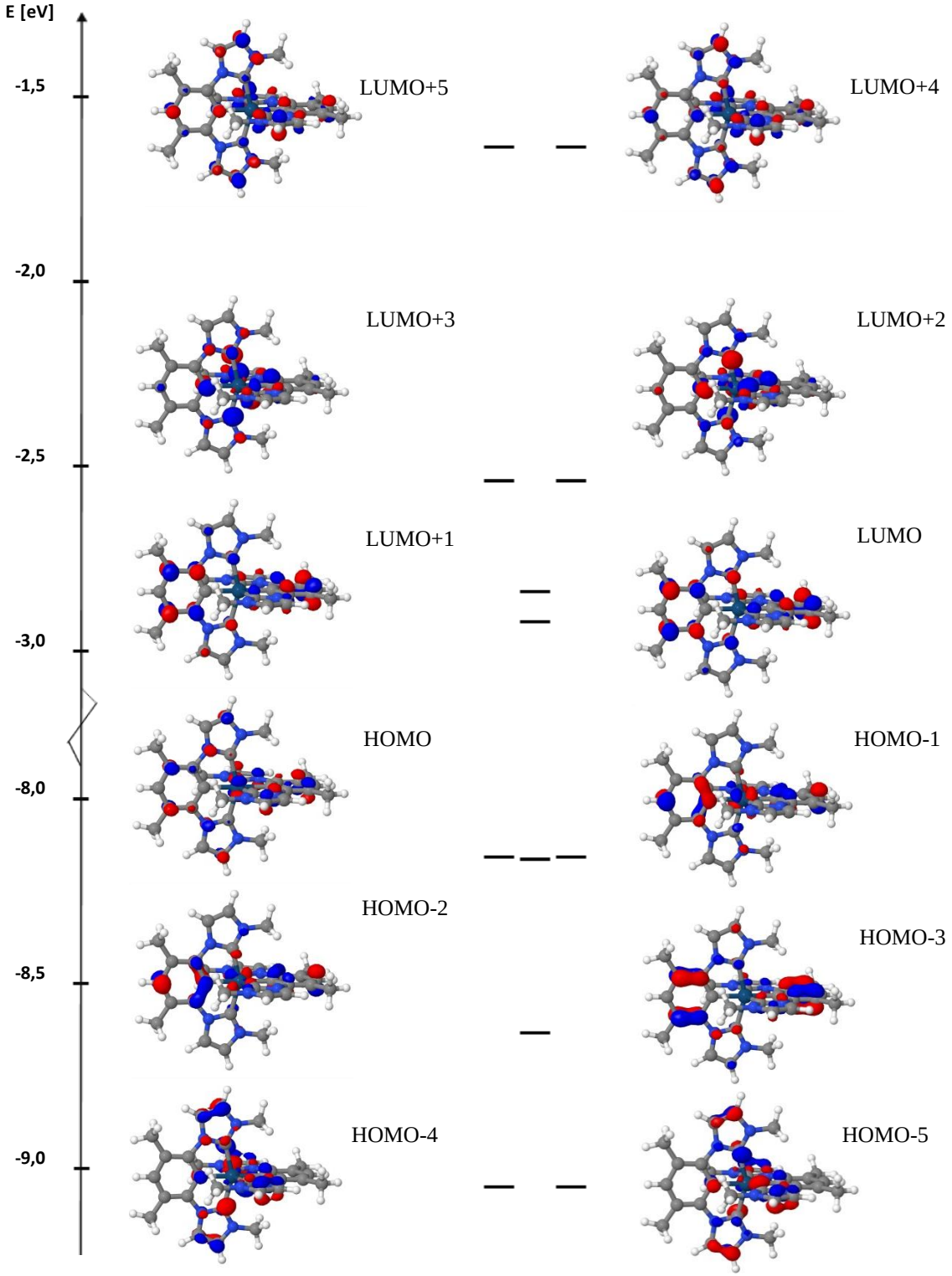


Abbildung 10: MO-Diagramm von $[Ir^{Me}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$ in der S_0-Geometrie im Vakuum

Betrachtet man die d-Orbitale des Iridiums, so findet man im HOMO das d_{xz}-Orbital, im HOMO-1 das d_{yz}-Orbital und im HOMO-2 das d_{xy}-Orbital (s. Abbildung 10). Im HOMO-3 bis HOMO-5 ist dagegen kaum bis gar keine Elektronendichte am Zentralatom zu erkennen. Die Beobachtung passt sehr gut zur Beschreibung durch die Ligandenfeldtheorie (s. Absatz 1.2), auch wenn es sich bei diesem Molekül um einen verzerrten Oktaeder handelt. Diese gute Übereinstimmung findet sich bei den energetisch niedrig liegenden unbesetzten Orbitalen nicht. Die zu erwartenden d_{z^2}- und $d_{x^2-y^2}$-Orbitale sind erst im LUMO+14 bzw. LUMO+11 zu finden. Stattdessen besitzen LUMO bis LUMO-5 am Iridium nahezu keine bis keine Elektronendichte, welche demnach als (fast) reine Ligandenorbitale klassifiziert werden können. Bezogen auf den Liganden konzentriert sich die Elektronendichte in den höheren besetzten Orbitalen auf den Phenylring, während sie sich bei HOMO-4 und HOMO-5 deutlich zum Imidazol-2-yliden-Ring verschiebt. Bei den in Abbildung 10 betrachteten unbesetzten Orbitalen ist eine solche Tendenz nicht zu sehen. Die Elektronendichte ist tendenziell gleichmäßig über die Ringe, wenn auch mit unterschiedlichen Schwerpunkten, verteilt. In allen Fällen handelt es sich dabei um π- bzw. π*-Orbitale.

Die berechneten Molekülorbitale stimmen in ihrer Struktur nicht immer mit den Ergebnissen der DFT-Kalkulation von Darmawan et al. überein, bei der das B3LYP-Funktional verwendet wurde (s. Abbildung 18 Anhang). Betrachtet man die besetzten Orbitale, so findet man, bis auf geringe Unterschiede in der Elektronendichte an den jeweiligen Atomen, eine gute Übereinstimmung nur bei HOMO, HOMO-3, HOMO-6 und HOMO-7. Beim HOMO-1, HOMO-2, HOMO-4 und HOMO-5 ist die Struktur der einzelnen Orbitale vergleichbar, wobei Darmawan et al. [1] Elektronendichte auf einem Liganden fand, während in dieser Arbeit die Liganden eine gleichmäßige Elektronenverteilung besitzen. Der d-, π-, σ- Charakter der einzelnen Molekülorbitale ist demnach aber gut vergleichbar. Ein ähnliches Bild lässt sich bei den energetisch niedrig liegenden Orbitalen finden. LUMO und LUMO+1 zeigen eine vergleichbare Elektronendichteverteilung. Bei LUMO+2 und LUMO+3 ist dagegen ein ähnliches Phänomen wie z.B. beim HOMO-1 zu sehen. Auch wenn die Ergebnisse der hier verwendeten Methode im Vergleich zu der Kalkulation von Darmawan et al. eine ähnliche Struktur der beiden unbesetzten Orbitale aufweisen, besteht ein Unterschied in der Verteilung der Elektronendichte auf einem bzw. beiden Liganden.

Aus der Tatsache, dass die d_{z^2}- und $d_{x^2-y^2}$-Orbitale erst im LUMO+14 bzw. LUMO+11 zu finden sind, folgt, dass die Ligandenfeldaufspaltung größer ist als gemäß der Ligandenfeldtheorie zu erwarten wäre. Die Beobachtung kann allerdings mit der Molekülorbitaltheorie und den verschiedenen Komplextypen erklärt werden (s. Absatz 1.3). In Abhängigkeit vom Charakter des Ligandens kann sich die Aufspaltung verstärken. Der betrachtete tridentate Ligand gehört zur Gruppe der σ-Donor-Liganden mit schwachem π-Akzeptorcharakter, welche eine erhöhte energetische Aufspaltung hervorrufen. Demzufolge sind die d_{z^2}- und $d_{x^2-y^2}$-Orbitale gegenüber den scheinbar entarteten d_{xy}-, d_{xz}-, d_{yz}-Orbitalen deutlich erhöht [11].

Zudem fällt auf, dass LUMO und LUMO+1, trotz der hohen Symmetrie, nicht entartet sind. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass LUMO und LUMO+1 der positiven bzw. negativen Linearkombination der beiden Liganden entsprechen und dadurch aufgespaltet sein müssen.

3.1.3 S_0-Geometrie in Acetonitril

Die Geometrieparameter der Geometrieoptimierung des Singulett-Grundzustands in C_1-Symmetrie in Acetonitril stimmen fast vollständig mit denen im Vakuum überein (s. Tabelle 4). Die charakteristischen Bindungslängen zwischen Zentralatom und den Liganden sind in MeCN gegenüber denen im Vakuum unverändert. Auch die beiden Liganden sind symmetrisch zueinander. Minimale Unterschiede von maximal 0,01 Å sind nur bei der C(3)-C(6)- und der C(3)-C(7)-Bindung des Phenylrings, in der C(4)-N(13)- und der C(5)-N(20)-Bindung und bei einer Kohlenstoff-Wasserstoffbindung zu finden. Auch bei den Bindungswinkeln erkennt man nur geringe Unterschiede von maximal 0,1° wie z.B. beim Ir(1)-C(9)-N(10)- oder N(13)-C(12)-C(11)-Winkel. Sowohl bei den Bindungslängen als auch bei den Bindungswinkeln kann der minimale Unterschied möglicherweise auf Rundungen zurückgeführt werden.

Tabelle 4: Bindungslängen und Bindungswinkel im Grundzustand in MeCN (Vergleich zum Vakuum) (Auswahl - vollständige Tabellen s. Tabelle 25 und Tabelle 26 im Anhang)

Bindung	Theor. Länge MeCN [Å]	Theor. Länge Vakuum [Å]
Ir(1)-C(2)	2,05	2,05
C(3)-C(7) **C(3)-C(6)**	1,41	1,40
C(3)-H(8)	1,10	1,09
Ir(1)-C(9) **Ir(1)-C(16)**	2,06	2,06
C(4)-N(13) **C(5)-N(20)**	1,42	1,43

Winkel	Theor. Winkel MeCN [°]	Theor. Winkel Vakuum [°]
C(2)-Ir(1)-C(53)	180,0	180,0
C(9)-Ir(1)-C(16)	152,7	152,7
C(2)-Ir(1)-C(9)	76,4	76,4
Ir(1)-C(9)-N(10) **Ir(1)-C(16)-N(17)**	138,6	138,7
N(13)-C(12)-C(11) **N(20)-C(19)-C(18)**	106,5	106,6

Analog zur S_0-Geometrie in Vakuum beträgt der Diederwinkel N(13)-C(9)-Ir(1)-C(53) 180,0°, die Diederwinkel N(13)-C(9)-Ir(1)-C(16) und N(13)-C(9)-Ir(1)-C(2) haben einen Wert von 0,0°. Demnach ergibt auch die Geometrieoptimierung in Acetonitril einen hochsymmetrischen Iridiumkomplex in D_{2d}-Symmetrie.

3.1.4 S_1-Geometrien im Vakuum

Die Geometrieoptimierung der angeregten Singulett-Zustände wurde in C_s-Symmetrie durchgeführt. Es wurde sowohl die HOMO → LUMO-Anregung in A´ (49 A´´ → 50 A´´) als auch die A´´ (100 A´ → 50 A´´) optimiert. Bei beiden nimmt die Symmetrie im Vergleich zum Grundzustand ab, wie auf Basis des Jahn-Teller-Theorems zu erwarten ist [61]. Es besagt, dass bei einem nicht-linearen Molekül der energetisch entartete Zustand instabil ist [62]. Durch Verzerrung des Moleküls und der damit verbundenen Herabsetzung der Symmetrie wird die Entartung aufgehoben und es kommt zum Energiegewinn. Dieser Effekt hat bei diesem hochsymmetrischen Molekül eine relativistische Herkunft. Er resultiert aus der Spin-Bahn-Kopplung (s. Absatz 1.1.1) [63].

Die Verzerrung des Moleküls erfolgt an den zentralen Iridium-Kohlenstoffbindungen. Dadurch kann sowohl der A´- als auch der A´´-Zustand der C_{2v}-Symmetrie zugeordnet werden (s. Abbildung 11).

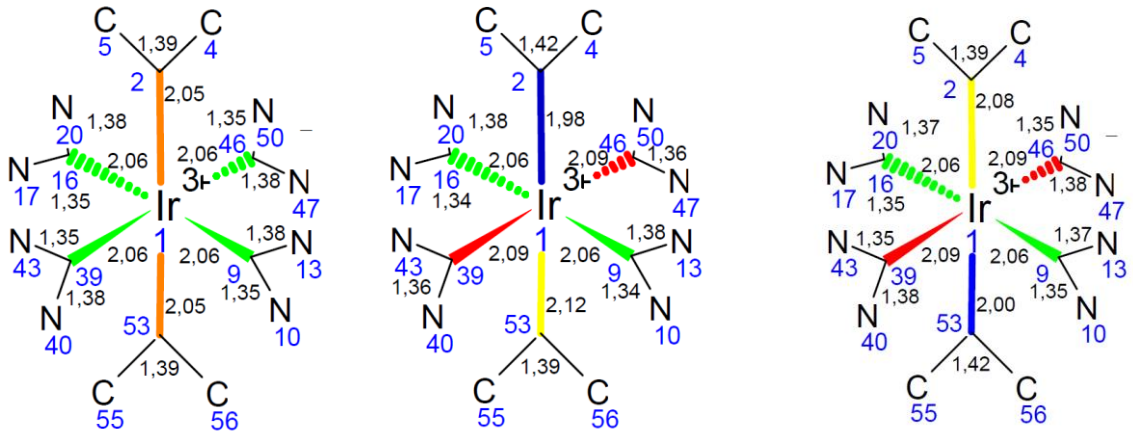


Abbildung 11: Skizze der Bindungen in den Singulett-Geometrien im Vakuum: S_0, S_1 A´, S_1 A´´ (von links nach rechts)

Die primäre Verzerrung bezieht sich auf die Bindungen zwischen den Phenyl-Kohlenstoffen und dem Zentralatom. Diese werden um wenige Pikometer auf der einen Seite verkürzt und auf der anderen Seite verlängert. Die Bindungen zum NHC-Ring sind dagegen, wenn überhaupt, nur zum Teil verändert. Die Beobachtung wird durch die unterschiedlichen HOMOs in den drei betrachteten Geometrien bedingt. Während sich das HOMO des S_0-Zustands der Geometrieoptimierung in Vakuum aus π- und d-Orbitalen zusammensetzt und die Elektronendichte auf dem Phenyl- und dem Imidazol-2-yliden-Ring recht gleichmäßig verteilt ist, besitzt das HOMO des Grundzustands an den S_1-Minima einen gemischten π-, d-Charakter, bei dem die π-Elektronen auf einem der beiden Phenylringe lokalisiert sind (s. Abbildung 24, Abbildung 94 und Abbildung 123 im Anhang). Daraus resultiert ein stärker anti-bindender Charakter in den S_1-Geometrien. Das HOMO ist allerdings in den S_1-Geometrien nur einfach besetzt, was die Antibindung abschwächt und zu einer verkürzten Ir(1)-C(2)- in A´ bzw. Ir(1)-C(53)- Bindung in A´´ führt. Die geringe Abweichung in der Ir-C-Bindungen zum N-heterocyclischen Liganden resultieren daraus, dass das HOMO nur am C(39) bzw. C(46) einen minimalen Anteil an Elektronendichte besitzt, deren Bindungscharakter zum zentralen Iridium nicht eindeutig bestimmt werden kann. Da sich aber nur dort Elektronendichte befindet, führt dieses zu einer minimalen Verlängerung der Bindung im Vergleich zu den leicht bindenden Orbitalen im S_0. Das LUMO besitzt im Vakuum in allen drei Geometrien einen nicht-bindenden Charakter bzgl.

der Iridium-Kohlenstoff-Bindungen. Allerdings ist die Elektronendichte an den angeregten Singulett-Geometrien nur auf einem der beiden tridentaten Liganden verteilt, was zu minimal längeren Ir(1)-C(39)-, Ir(1)-C(46)-Bindungen führt (s. Abbildung 25, Abbildung 95 und Abbildung 124 im Anhang). Da die betrachteten Molekülorbitale der angeregten Singulett- und Triplett-Geometrien in Abhängigkeit vom verwendeten Funktional nicht voneinander abweichen, wird im Gegensatz zu denen an der S_0-Geomtrie nicht zwischen den MOs der Geometrieoptimierung und denen der DFT/MRCI-Rechnung unterschieden.

Auf Grund der Tatsache, dass in den S_1-Geometrien die Elektronendichte in HOMO und LUMO nur auf einem Liganden lokalisiert ist, unterscheiden sich die beiden Liganden im Gegensatz zu denen im Grundzustand voneinander. Der größte Unterschied ist in den Phenylringen zu finden. Die Differenz in Höhe von 0,03 Å resultiert aus der hohen Elektronendichte des π-Orbitals des in den angeregten Singulett-Zuständen einfach besetzten HOMO, das sich in der S_1 A´-Geometrie über C(4), C(2) und C(5) erstreckt, während es in der S_1 A´´-Geometrie auf den Kohlenstoffen C(53), C(55) und C(56) lokalisiert ist (s. Abbildung 24, Abbildung 94 und Abbildung 123 im Anhang). Alle weiteren Bindungslängen unterscheiden sich nur um maximal 0,01 Å (s. Tabelle 27 im Anhang).

Bei den Bindungswinkeln ergibt sich ein ähnliches Bild. Die Liganden selbst sind in sich symmetrisch, unterscheiden sich aber voneinander. Wie auf Basis der Unterschiede in den Bindungslängen zu erwarten, ist die größte Differenz in den Bindungswinkeln mit Iridium-Beteiligung. Hervorzuheben ist dabei besonders der Unterschied beim C(39)-Ir(1)-C(46)-(bzw. C(9)-Ir(1)-C(16)-)Winkel in Höhe von 7,4° (bzw. 6,6°) (s. Tabelle 5). Die beiden Liganden unterscheiden sich dagegen nicht so deutlich. Die maximale Differenz im NHC-Ring zwischen den beiden S_1-Geometrien beträgt 0,9° (bzw. 0,6°). im Phenylring sind es die C(55)-C(53)-C(56)- und C(4)-C(2)-C(5)- Winkel mit 1,3° und 1,1°. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den stärkeren Bindungslängen-unterschieden an gleicher Stelle.

Tabelle 5: Bindungswinkel der S_1-Zustände im Vakuum (Auswahl - vollständige Tabellen s. Tabelle 27 und Tabelle 28 im Anhang)

Winkel	Theor. Winkel S_1 A´ [°]	Theor. Winkel S_1 A´´ [°]
C(9)-Ir(1)-C(16)	156,3	149,7
C(39)-Ir(1)-C(46)	148,0	155,4
C(9)-N(10)-C(11) **C(16)-N(17)-C(18)**	110,8	110,2
C(39)-N(43)-C(42) **C(46)-N(50)-C(49)**	109,8	110,7
C(4)-C(2)-C(5)	121,0	119,9
C(55)-C(53)-C(56)	120,7	122,0

Die Diederwinkel sind gegenüber der Singulett-Grundzustandsgeometrie unverändert.

3.1.5 T_1-Geometrien im Vakuum

Die Optimierung der T_1-Geometrien wurde wie auch die der S_1-Geometrien in C_s-Symmetrie durchgeführt. Von den vier möglichen Anregungen (A´ → A´, A´ → A´´, A´´ → A´, A´´ → A´´) ergaben zwei ein Minimum. Sowohl die T_1 A´-Geometrie (49 A´´ → 50 A´´) als auch die T_1 A´´-Geometrie (100 A´ → 50 A´´) entspricht einer HOMO → LUMO-Anregung. Auch in den Triplett-Geometrien führen Verzerrungen gemäß des Jahn-Teller-Theorems (s. Absatz 3.1.4) zu einer Symmetrieerniedrigung.

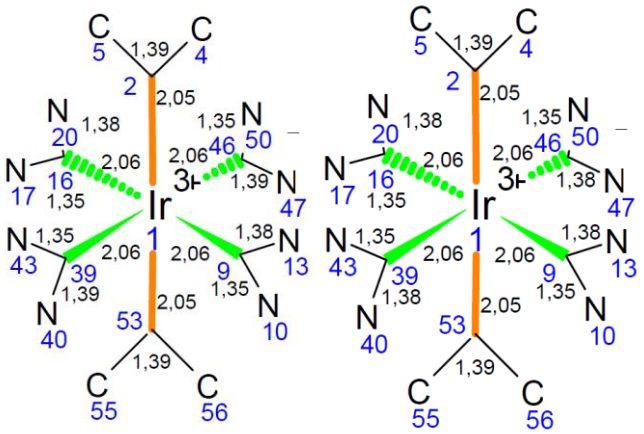


Abbildung 12: Skizze der Bindungen in T_1 A´-Geometrie (links) im Vergleich zu S_0 im Vakuum (rechts)

Die T_1 A´-Geometrie ähnelt auf den ersten Blick der S_0-Geometrie im Vakuum (s. Abbildung 12). Die Bindungen zum zentralen Iridium sind unverändert und damit scheint der T_1 A´ vollsymmetrisch. Allerdings unterscheiden sich die beiden Liganden voneinander, da der Phenylring in einem Liganden deutlich verzerrt ist. Die C(55)-C(58)- und die C(56)-C(57)-Bindung sind gegenüber der C(4)-C(7)- bzw. C(5)-C(6)-Bindung und auch gegenüber der analogen Bindungen in der S_0-Geometrie (s. Tabelle 23 im Anhang) um 0,1 Å länger (s. Tabelle 6). Diese Veränderung kann auf die abweichende Gestalt von HOMO und LUMO zurückgeführt werden (s. Abbildung 154 vs. Abbildung 24 und Abbildung 155 vs. Abbildung 25). Die Elektronendichte ist in der T_1 A´-Geometrie vollständig auf dem verzerrten Liganden lokalisiert, wobei sich die höchste Dichte zwischen C(55) und C(58) bzw. zwischen C(56) und C(57) befindet, die im HOMO einen bindenden Charakter besitzt. In der T_1-Geometrie ist allerdings auch das LUMO einfach besetzt, welches an gleicher Stelle einen antibindenden Charakter besitzt, sodass die Bindungslänge zunimmt.

Bei den NHC-Ringen findet man dagegen kaum Unterschiede zwischen den beiden Liganden. Die maximale Abweichung beträgt 0,01 Å (s. Abbildung 12 und Tabelle 6). Auch unter den Bindungswinkeln sind keine starken Veränderungen zu finden. Mit einer maximalen Abweichung von 0,8° im C(53)-C(55)-C(58)- bzw. C(53)-C(56)-C(57)-Winkel zu den analogen Winkeln des zweiten Liganden sind auch im Phenylring, trotz der Bindungslängenänderung, die Unterschiede minimal. Die 121,4° des C(2)-C(4)-C(7)-Winkels entsprechen auch dem Wert im Singulett-Grundzustand (s. Tabelle 24 im Anhang). Die Diederwinkel sind gegenüber der S_0-Geometrie unverändert.

Im Gegensatz zu den beiden S_1-Geometrien führt daher keine Verzerrung am zentralen Iridium sondern eine Veränderung im Liganden zur Symmetrieherabsetzung. Auch die T_1 A´-Geometrie kann der C_{2v}-Symmetrie zugeordnet werden.

Die T_1 A´´-Geometrie entspricht im Wesentlichen der des S_1 A´´ (s. Abbildung 13). Der Komplex verzerrt sich gegenüber dem Grundzustand an den Iridium-Kohlenstoffbindungen. Dabei sind die Bindungslängen im Vergleich zur S_1 A´´-Geometrie nur um maximal 0,01 Å verschieden (s. Tabelle 27 und Tabelle 29 im Anhang). Entsprechendes gilt für die Bindungswinkel, bei denen die maximale Abweichung in Höhe von 0,9° beim C(9)-Ir(1)-C(16)-Winkel zu finden ist (s. Tabelle 28 und Tabelle 30 im Anhang). Wie zuvor gibt es keine Abweichungen in den Diederwinkeln, sodass die T_1 A´´-Geometrie C_{2v}-Symmetrie besitzt.

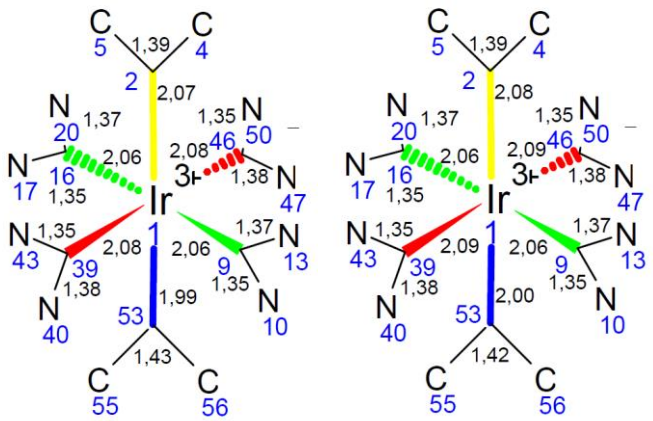


Abbildung 13: Skizze der Bindungen in den T_1 A´´-Geometrie (links) im Vergleich zu S_1 A´´ (rechts)

Das HOMO und das LUMO in T_1 A´´ unterscheiden sich nicht von den Orbitalen der S_1 A´´-Geometrieoptimierung (s. Abbildung 184 vs. Abbildung 123 und Abbildung 185 vs. Abbildung 124). Daher ist die Geometrieänderung im Vergleich zum S_0-Zustand im Vakuum auf die gleichen Gründe zurückzuführen wie bei der analogen S_1-Geometrie (s. Absatz 3.1.4).

Tabelle 6: Bindungslängen und Bindungswinkel von T_1 A´ und T_1 A´´ (Auswahl - vollständige Tabellen s. Tabelle 29 und Tabelle 30 im Anhang)

Bindung	Theor. Länge T_1 A´ [Å]	Theor. Länge T_1 A´´ [Å]
Ir(1)-C(2)	2,05	2,07
Ir(1)-C(53)	2,05	1,99
C(4)-C(7) **C(5)-C(6)**	1,40	1,40
C(55)-C(58) **C(56)-C(57)**	1,50	1,43
C(6)-C(27) **C(7)-C(23)**	1,50	1,50
C(57)-C(64) **C(58)-C(60)**	1,49	1,50
Ir(1)-C(9) **Ir(1)-C(16)**	2,06	2,06
Ir(1)-C(39) **Ir(1)-C(46)**	2,06	2,08
C(9)-N(13) **C(16)-N(20)**	1,38	1,37
C(39)-N(40) **C(46)-N(47)**	1,39	1,38

Winkel	Theor. Winkel T_1 A´ [°]	Theor. Winkel T_1 A´´ [°]
C(9)-Ir(1)-C(16)	152,7	150,6
C(2)-C(4)-C(7) **C(2)-C(5)-C(6)**	121,4	121,6
C(53)-C(55)-C(58) **C(53)-C(56)-C(57)**	120,6	120,3
C(3)-C(7)-C(4) **C(3)-C(6)-C(5)**	115,8	115,8
C(54)-C(58)-C(55) **C(54)-C(57)-C(56)**	115,5	114,4

3.2 Anregungen und Übergänge

3.2.1 S_0-Geometrie im Vakuum

Die DFT/MRCI-Rechnung im Singulett-Grundzustand zeigt Singulett-Anregungen mit einem Beitrag zur Wellenfunktion $|c|^2 \geq 0{,}1$ im Bereich von HOMO-7 bis LUMO+20 (s. Abbildung 32 bis Abbildung 60 im Anhang). Die MOs unterscheiden sich dabei zum Teil von denen der Geometrieoptimierung (s. Abbildung 19 bis Abbildung 30 im Anhang). Der Grund liegt in der veränderten energetischen Reihenfolge der Orbitale, was aus den unterschiedlichen verwendeten Funktionalen der beiden Rechnungen resultiert. Ein Beispiel für die Veränderung der energetischen Reihenfolge ist, dass das HOMO der DFT/MRCI-Rechnung als HOMO-1 in der Geometrieoptimierung zu finden ist. Das gleiche gilt für HOMO-1 und HOMO-2, die in der Geometrieoptimierung in erster Näherung dem HOMO-2 bzw. HOMO entsprechen. HOMO-3 ist bis auf das Vorzeichen in beiden Rechnungen gleich. In den unbesetzten Orbitalen findet sich eine höhere Übereinstimmung. Bis auf kleinere Unterschiede im Vorzeichen und in der Orbitalgröße sind die untersten unbesetzten Orbitale identisch. Da die Molekülorbitale nicht sonderlich voneinander abweichen, ist auch die Differenz zu den von Darmawan et al. kalkulierten Molekülorbitalen im Vakuum unverändert (s. Abbildung 18 im Anhang). Zur Auswertung der DFT/MRCI-Rechnung werden die dazugehörigen Orbitale, die mit dem BH-LYP-Funktional kalkuliert wurden, herangezogen.

Eine Auswahl an Übergängen, die das Aussehen des Absorptionsspektrums (s. Absatz 3.4.1) prägen, sind in Tabelle 7 zu finden. Dazu zählen unter anderem die hellen Übergänge mit einer Oszillatorstärke f(L) ≥ 0,1. Als Energien sind die vertikalen Anregungsenergien aufgetragen. Die Art der Übergänge wurde mit Hilfe des folgenden Schlüssels gekennzeichnet: Zum einen enthält die Beschreibung die Information, um welches Orbital es sich handelt (d, π, σ bzw. d*, π*, σ*). In Klammer ist die Lokalisation des Orbitals beschrieben. Dabei steht „ph“ für den Phenylring und „NHC“ für die beiden Imidazol-2-yliden-Ringe. Ist das Orbital nicht symmetrisch auf beiden Liganden vertreten, so unterscheiden „1“ (Verknüpfung vom Iridium zu C(2), C(9), C(16)) und „2“ (Verknüpfung vom Iridium zu C(39), C(47), C(53)) die beiden tridentaten Liganden.

Wie zu erwarten, finden sich in den beiden niedrigsten Singulett-Anregungen Übergänge von HOMO und HOMO-1 in LUMO und LUMO+1. In beiden Fällen ist die Hauptanregung mit LUMO-Beteiligung, wobei sich die Hauptanregung und der zweite Beitrag in ihren Anteilen an der Wellenfunktion nicht wesentlich unterscheiden. Der Grund liegt in der Entartung von HOMO, HOMO-1 und HOMO-2, die nur um 0,001 eV auseinanderliegen. Auch die beiden Zustände S_1 und S_2 sind perfekt entartet. Alle vier Übergänge können anhand der MOs als gemischte LC/MLCT-Übergänge charakterisiert werden.

Die hellsten Übergänge sind S_{11}, S_{13}, S_{14}, S_{15} und S_{36}. Bei der S_{11}-Anregung findet man wieder einen $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergang mit hohem MLCT-Charakter. Der Charakter der beiden entarteten Zustände S_{13} und S_{14} ist dagegen nicht eindeutig bestimmbar. Durch den hohen Multikonfigurationscharakter und der Beteiligung von MOs mit unterschiedlichen Charakteren setzen sich S_{13} und S_{14} aus LC/MLCT-Übergängen mit minimalem LMCT-Anteil zusammen. Die Hauptanregung des S_{15} ist mit fast 50% HOMO-3 → LUMO+1, der dadurch einen hohen LC-Charakter besitzt.

Der hellste Übergang und damit der am stärksten sichtbare ist der in den S_{36}. In fast gleichen Anteilen sind bei diesem Zustand HOMO → LUMO+4- und HOMO-1 → LUMO+5-Übergänge beteiligt. Auch hierbei handelt es sich um einen gemischten LC/MLCT-Übergang mit hohem d → π*-Charakter.

Tabelle 7: Singulett-Anregungen ausgehend von der S_0-Geometrie im Vakuum (Ausschnitt aus Tabelle 31)

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
S_1	4,0794	32902	0,09849	HOMO-1 → LUMO HOMO → LUMO+1	0,36 0,33	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
S_2	4,0794	32903	0,09849	HOMO → LUMO HOMO-1 → LUMO+1	0,36 0,33	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
S_{11}	4,5501	36699	0,57630	HOMO-2 → LUMO	0,58	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
S_{13}	4,9911	40256	0,11802	HOMO-5 → LUMO HOMO-6 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO+3	0,22 0,17 0,13	π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
S_{14}	4,9911	40256	0,11801	HOMO-6 → LUMO HOMO-5 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO+2	0,22 0,17 0,13	π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
S_{15}	5,1163	41266	0,16859	HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO	0,47 0,13	π(ph, NHC) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
S_{36}	5,6947	45931	0,97573	HOMO → LUMO+4 HOMO-1 → LUMO+5	0,23 0,22	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)

Bei den berechneten Triplett-Anregungen an der S_0-Geometrie im Vakuum sind Anregungen von HOMO-8 bis LUMO+14 zu finden (s. Abbildung 31 bis Abbildung 54 im Anhang). Im Gegensatz zu den Singulett-Anregungen ist die Oszillatorstärke immer deutlich unter 0,1, sodass in Tabelle 8 ausschließlich die vier niedrigsten Zustände aufgeführt sind. Die angegebene Energie ist die Differenz zwischen dem jeweiligen Triplett und dem T_1 und auch die Oszillatorstärken beziehen sich auf den Übergang aus dem T_1. Entsprechend der Singulett-Anregungen erfolgen die ersten Triplett-Anregungen mit Beteiligung von LUMO und LUMO+1. Die Anregung erfolgt im T_1 und T_2 allerdings nicht aus HOMO und HOMO-1 sondern zu fast gleichen Anteilen aus HOMO-2 und HOMO-3. Durch die Beteiligung von HOMO-3 als reines Ligandenorbital besitzen diese Zustände zu fast gleichen Teilen einen LC- bzw. LC/MLCT-Charakter. Die Anregungen von HOMO und HOMO-1 in LUMO und LUMO+1, die zum S_1 und S_2 führen und wider Erwarten nicht bei den niedrigsten beiden Triplett-Anregungen zu finden sind, führen zu den beiden entarteten T_3- und T_4- Zuständen. Somit können auch diese Anregungen als analog zu den Singulett-Anregung mit gleicher Beteiligung als gemischte $\pi \rightarrow \pi^*$-, d $\rightarrow \pi^*$-Übergänge mit hohem MLCT-Charakter beschrieben werden.

Tabelle 8: Triplett-Anregungen ausgehend von der S_0-Geometrie im Vakuum (Ausschnitt aus Tabelle 32)

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang bzgl. S_0	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
T_1	0,0000	0		HOMO-2 → LUMO HOMO-3 → LUMO+1	0,30 0,26	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC) → π*(ph, NHC)
T_2	0,0031	25	0,00000	HOMO-2 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO	0,29 0,28	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC) → π*(ph, NHC)
T_3	0,2675	2158	0,00002	HOMO-1 → LUMO HOMO → LUMO+1	0,37 0,36	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
T_4	0,2675	2158	0,00002	HOMO → LUMO HOMO-1 → LUMO+1	0,37 0,36	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)

3.2.2 S_0-Geometrie in Acetonitril

Die DFT/MRCI-Rechnung an der S_0-Geometrie in Acetonitril zeigt Singulett-Anregungen mit einem Beitrag zur Wellenfunktion $|c|^2 \geq 0{,}1$ im Bereich von HOMO-7 bis LUMO+13 und Triplett-Anregungen im Bereich von HOMO-7 bis LUMO+14 (s. Abbildung 61 bis Abbildung 83 im Anhang). Auch hier wird bei den Singulett-Anregungen eine Auswahl an Übergängen genauer betrachtet, die für das Aussehen des Absorptionsspektrums (s. Absatz 3.4.1) maßgeblich verantwortlich sind. Dazu zählen vor allem die hellen Übergänge mit einer Oszillatorstärke f(L) ≥ 0,1.

Die hier betrachteten Molekülorbitale der DFT/MRCI-Rechnung unterscheiden sich bedingt durch den Lösungsmitteleinfluss zum Großteil von denen im Vakuum. Besonders auffällig ist, dass sich die Orbitale in Acetonitril in vielen Fällen nicht mehr gleichmäßig über beide Liganden verteilen. Diese Struktur findet sich u.a. bei HOMO-1, HOMO-2 oder auch bei allen unbesetzten Orbitalen von LUMO bis LUMO+9. Da die MOs des Singulett-Grundzustands im Vakuum, der mit Symmetrie optimiert wurde, gleichmäßig über die beiden Liganden verteilt sind, sind nur bei den besetzten Orbitalen Ähnlichkeiten zu finden. Das HOMO-3 und das HOMO-7 im Vakuum sind zu den entsprechenden Orbitalen in Acetonitril, bis auf die Vorzeichen im HOMO-3, identisch. Gleiches gilt für HOMO-4 im Vakuum im Vergleich zu HOMO-6 in MeCN, die sich auch nur im Vorzeichen voneinander unterscheiden.

Doch nicht nur bezüglich der MOs sondern auch bezüglich der Beiträge zu den Zuständen gibt es Unterschiede zwischen den Ergebnissen in Acetonitril und im Vakuum. Dieses Phänomen zieht sich durch alle Singulett- und Triplett-Anregungen. Differenzen finden sich somit schon in den untersten Singulett-Anregungen. Während im Vakuum der Beitrag in S_1 hauptsächlich auf den HOMO-1 → LUMO-Übergang zurückzuführen ist (s. Tabelle 7), ist es in MeCN die HOMO-2 → LUMO-Anregung (s. Tabelle 9). Im S_1-Zustand in MeCN ist die Hauptanregung HOMO-1 → LUMO+1, welche im Vakuum nur als zweitstärkster Beitrag zu finden ist. Sowohl der S_1- als auch der S_2-Zustand kann als gemischter $\pi \rightarrow \pi^*$-, $d \rightarrow \pi^*$-Übergang mit starkem MLCT-Charakter klassifiziert werden. Damit sind die beiden energetisch niedrigsten unbesetzten Orbitale auch in den beiden niedrigsten Singulett-Anregungen zu finden. Ein Beitrag des HOMOs findet sich aber erst im S_3-Zustand.

Wie auch im Vakuum zählt der S_{11}-Zustand mit einer Oszillatorstärke von fast 0,6 zu den hellen Übergängen. Der Übergang in MeCN ist deutlich gemischter. Dennoch kann er auch als LC/MLCT-Übergang charakterisiert werden, wobei die Elektronendichte am Iridium im LUMO+2 nicht vollständig verschwindet. Die beiden folgenden helleren Übergänge haben im Vergleich zum Vakuum einen weniger starken Multikonfigurationscharakter und können damit besser charakterisiert werden. Der S_{13} ist ein LC/MLCT-Übergang. Den gleichen Charakter hat auch die Hauptanregung des S_{14}. Allerdings führt auch hier die HOMO-3 → LUMO+3-Beteiligung dazu, dass sich ein leichter LMCT-Charakter beimischt. Der S_{15}-Zustand entspricht einem reinen LC-Übergang, wobei in den unbesetzten Orbitalen die Elektronendichte nur auf einem Liganden lokalisiert ist, während sie im HOMO-3 gleichmäßig verteilt ist.

Im Unterschied zum Vakuum ist der Übergang in den S_{31}-Zustand der hellste und damit am besten sichtbare. Im Einklang mit den meisten anderen Zuständen in Acetonitril und auch mit der hellsten Anregung in Vakuum (S_{36}) handelt es sich auch hierbei um einen gemischten LC/MLCT-Übergang mit hohem $d \rightarrow \pi^*$-Anteil. In Acetonitril sind zudem bei höheren Wellenzahlen zwei weitere Anregungen zu finden, die eine Oszillatorstärke > 0,1 besitzen. Die Eigenschaften der Zustände S_{37}

und S_{38} können aber nicht eindeutig bestimmt werden, da diese einen hohen Multikonfigurations-charakter besitzen.

Vergleicht man die Intensitäten der Übergänge, so lässt sich feststellen, dass das Maximum im Vakuum mit ca. 0,98 deutlich höher ist als das in Acetonitril (ca. 0,69). In MeCN ist die Oszillatorstärke auf S_{31}, S_{37} und S_{38}, die keine 1.000 cm^{-1} auseinander liegen, verteilt. Der spektrale Übergang ist breiter aufgefächert, aber ähnlich stark. S_1, S_2, S_{11}, S_{13}, S_{14} und S_{15} besitzen dagegen vergleichbare Oszillatorstärken (s. Tabelle 7 und Tabelle 9).

Tabelle 9: Singulett-Anregungen ausgehend von der S_0-Geometrie in MeCN (Ausschnitt aus Tabelle 33)

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
S_1	4,0867	32961	0,08230	HOMO-2 → LUMO	0,60	π(ph2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
S_2	4,0906	32993	0,08246	HOMO-1 → LUMO+1	0,59	π(ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
S_3	4,3921	35424	0,00803	HOMO → LUMO	0,27	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
				HOMO-2 → LUMO+2	0,22	π(ph2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ d*(Ir)
				HOMO-1 → LUMO+3	0,11	π(ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir)
S_{11}	4,5655	36823	0,57017	HOMO-2 → LUMO+2	0,21	π(ph2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/d*(Ir)
				HOMO-1 → LUMO+3	0,18	π(ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir)
				HOMO → LUMO	0,13	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
S_{13}	4,9887	40237	0,10381	HOMO-4 → LUMO	0,40	π(NHC2, ph2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
S_{14}	5,0121	40425	0,10694	HOMO-5 → LUMO+1	0,41	π(NHC1, ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
				HOMO-3 → LUMO+3	0,11	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir)
S_{15}	5,0797	40971	0,18563	HOMO-3 → LUMO	0,33	π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)
				HOMO-3 → LUMO+1	0,14	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)

S_{31}	5,6703	45734	0,69410	HOMO-1 → LUMO+4 HOMO-1 → LUMO+8	0,10 0,10	π(ph1)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1) π(ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
S_{37}	5,7601	46458	0,19924	-	-	
S_{38}	5,7732	46564	0,22745	-	-	

Wie zu erwarten, sind auch im MeCN die Oszillatorstärken des $T_n \rightarrow T_1$-Übergangs deutlich unter 0,1, sodass im Folgenden die ersten Triplett-Anregungen betrachtet werden. Analog zu den Zuständen im Vakuum besitzen die Anregungen einen hohen Multikonfigurationscharakter, der daraus resultiert, dass HOMO, HOMO-1 und HOMO-2 entartet sind. Im Gegensatz zu den Singulett-Anregungen ist die Hauptanregung im T_1 HOMO → LUMO, wenn auch nur mit einem Beitrag von 0,31. Alle vier Zustände können als gemischte LC/MLCT-Übergänge beschrieben werden, wobei hervorzuheben ist, dass alle Anregungen eine starke Ladungsverschiebung zu einem der beiden tridentaten Liganden beinhalten.

Tabelle 10: Triplett-Anregungen ausgehend von der S_0-Geometrie in MeCN (Ausschnitt aus Tabelle 34)

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang bzgl. S_0	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
T_1	0	0		HOMO → LUMO HOMO-3 → LUMO HOMO-2 → LUMO+2	0,31 0,29 0,12	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC) → π*(ph, NHC) π(ph2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ d*(Ir)
T_2	0,0185	149	0,00000	HOMO → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+3	0,31 0,30 0,13	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1) π(ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir)
T_3	0,3553	2865	0,00022	HOMO-2 → LUMO+1	0,58	π(ph2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
T_4	0,3565	2876	0,00003	HOMO-1 → LUMO+1	0,59	π(ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)

In Abbildung 14 ist die energetische Lage der untersten Energieniveaus in Vakuum und Acetonitril dargestellt. Als Referenzpunkt dient die Energie des Singulett-Grundzustands an der S_0-Geometrie im Vakuum. Der Abstand zwischen den einzelnen Zuständen variiert dabei kaum. Lediglich der S_4-Zustand ist im Vakuum näher am S_5, während der Abstand in Acetonitril zu S_3 geringer ist. Allerdings liegen dabei die Energien in MeCN um ca. 1,50 eV niedriger. Diese Tatsache kann damit begründet werden, dass MeCN ein aprotisch-polares Lösungsmittel ist, das den kationischen Iridiumkomplex solvatisiert und damit stabilisiert.

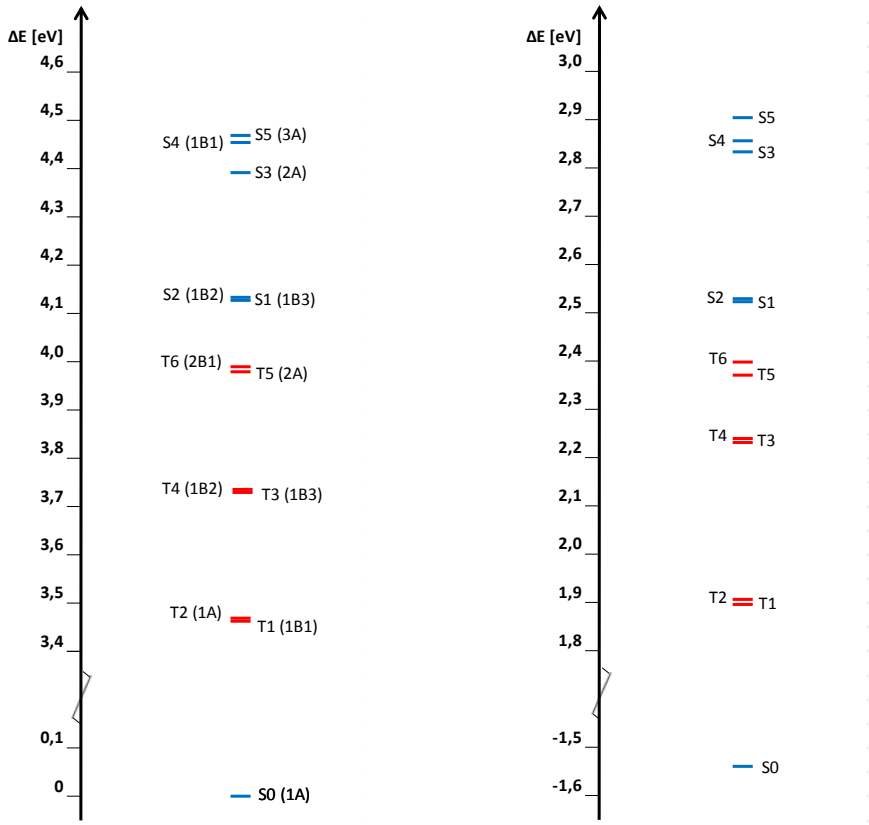


Abbildung 14: Vergleich der Lage der niedrig liegenden Energieniveaus des S_0-Zustands in Vakuum (links) und Acetonitril (rechts)

3.2.3 S_1-Geometrien im Vakuum

3.2.3.1 S_1 A´-Geometrie

In der S_1 A´-Geometrie finden unter Berücksichtigung der untersten 41 Wurzeln Singulett-Anregungen mit einem nennenswerten Beitrag von HOMO-7 bis LUMO+19 statt (s. Abbildung 87 bis Abbildung 114 im Anhang). Die beiden energetisch niedrigsten Anregungen entsprechen erwartungsgemäß Anregungen aus den HOMO in das LUMO bzw. LUMO+1. Im Vergleich zu den Zuständen in der S_0-Geometrie sind diese beiden weniger stark gemischt. Allerdings entspricht der HOMO → LUMO-Übergang erst dem 3A'-Zustand (S_2), sodass nicht die niedrigst liegende S_1 A´-Geometrie sondern der an der eigenen Geometrie um ca. 290 cm^{-1} höhere Zustand optimiert wurde (s. Tabelle 11). 2A' und 3A' liegen aber beide unterhalb des energetisch niedrigsten A´´-Zustands und sind nahezu entartet. Sowohl der 2A'- als auch der 3A'-Zustand besitzt einen LC/MLCT-Charakter, wobei im Letztgenannten ein starker Charge-Transfer zwischen den Liganden stattfindet.

Weitere Übergänge mit einer Oszillatorstärke f(L) ≥ 0,1 sind in Tabelle 11 dargestellt. Diese hellen Übergänge weichen zum großen Teil von denen in der S_0-Geometrie ab. Der hellste Übergang in der S_1 A´-Geometrie ist mit 19A' der S_{30} und liegt bei ca. 44.000 cm^{-1}. Dieser kann als gemischter π → π*-, d → π*-Übergang charakterisiert werden, der durch die Beteiligung von HOMO-3, in dem die Elektronendichte gleichmäßig über beide Liganden verteilt ist, einen Charge-Transfer Charakter besitzt. Der 16A"-Zustand mit der dritthöchsten Oszillatorstärke entspricht dem hellsten Übergang in der S_0-Geometrie (s. Tabelle 7 und Tabelle 11). Die energetische Lage dieses Übergangs und der Übergangscharakter stimmen ungefähr mit den Eigenschaften in der S_0-Geometrie überein.

Alle weiteren Zustände mit hoher Oszillatorstärke unterscheiden sich in ihrer Konfiguration von denen an der S_0-Geometrie. Der Charakter der Übergänge ist aber, bis auf den intramoleklularen Charge-Transfer in S_1 A´-Geometrie, vergleichbar. Mit Ausnhame von 9A´, der einem π → π*-Übergang entspricht, können alle Zustände als gemischte LC/MLCT-Übergänge mit mehr oder weniger starken intramolekularen Charge-Transfer-Charakter beschrieben werden.

Die Übergangswahrscheinlichkeit aus diesem Zustand in den Grundzustand lässt sich gemäß Gleichung (21) berechnen. Mit einem Vorfaktor von $2{,}0261 \cdot 10^{-6}$ [37], einem Übergangsdipolmoment von 4,00 au und der Energiedifferenz von 31.371 cm^{-1} ergibt sich eine Übergangsrate der Fluoreszenz von 1.000.842.980 $\frac{1}{s}$ (= 1 ns).

Tabelle 11: Singulett-Anregungen ausgehend von der S_1 A´-Geometrie im Vakuum (Ausschnitt aus Tabelle 36)

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
2A'	3,8538	31083	0,10392	HOMO → LUMO+1	0,65	π(ph2, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
3A'	3,8895	31371	0,01498	HOMO → LUMO	0,64	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
1A"	3,9843	32136	0,07758	HOMO-2 → LUMO	0,62	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)

4A'	4,1489	33463	0,12002	HOMO → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO	0,60 0,13	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
5A'	4,3134	34790	0,16319	HOMO-1 → LUMO HOMO → LUMO+3	0,49 0,12	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
7A'	4,4802	36136	0,29777	HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+1	0,33 0,29	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
9A'	4,8269	38931	0,19555	HOMO-3 → LUMO	0,56	π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)
10A'	4,9190	39675	0,11017	HOMO-4 → LUMO+1	0,33	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)
19A'	5,4655	44082	0,43389	HOMO → LUMO+6 HOMO-3 → LUMO+1	0,32 0,22	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1) π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)
13A"	5,4663	44089	0,10301	HOMO-5 → LUMO+2	0,54	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
16A"	5,6545	45607	0,25960	HOMO-1 → LUMO+4	0,16	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2)

In den Triplett-Anregungen sind Übergänge mit Beteiligung von HOMO-10 bis LUMO+19 vertreten (s. Abbildung 84 bis Abbildung 114 im Anhang). Wie zu erwarten und im Einklang mit den Triplett-Anregungen an der Singulett-Grundzustandsgeometrie gibt es keine hellen Übergänge. Die HOMO → LUMO- und die HOMO → LUMO+1-Anregung, die in den Singulett-Anregungen den mit Abstand größten Beitrag für den 2A´und 3A´ liefern, sind in Tabelle 12 erst als 3A´ und 5 A´ zu finden. Die beiden energetisch niedrigsten Zustände haben dagegen Hauptbeiträge, die nicht nur HOMO und HOMO-1 bzw. LUMO und LUMO-1 als Bestandteil haben. 2A´ ist dabei vergleichbar mit dem 4A´ der Singulett-Anregungen und entspricht daher auch gemischten LC/MLCT-Übergänge mit leichtem Charge-Transfer-Charakter durch die HOMO-1 → LUMO+1-Beteiligung. Der Charakter des 1A´-Zustands ist analog zu dem des 2A´.

Der niedrigste A´´-Zustand ist nahezu identisch mit dem in den Singulett-Anregungen. In den Triplett-Anregungen liegt dieser allerdings noch unterhalb des 3A´-Zustands.

Tabelle 12: Triplett-Anregungen ausgehend von der S_1 A´-Geometrie im Vakuum (Ausschnitt aus Tabelle 36)

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang bzgl. S_0	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
1A'	0,0000	0		HOMO-3 → LUMO HOMO-1 → LUMO	0,38 0,35	π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
2A'	0,2070	1669	0,00000	HOMO → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO+1	0,37 0,19	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
3A'	0,3950	3186	0,00000	HOMO → LUMO+1	0,77	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
1A"	0,5107	4119	0,00020	HOMO-2 → LUMO HOMO-1 → LUMO+2	0,61 0,11	π(ph2, NHC1,2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
5A'	0,6469	5218	0,00001	HOMO → LUMO	0,68	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)

3.2.3.2 S_1 A´´-Geometrie

In der S_1 A´´-Geometrie ergibt die DFT/MRCI-Rechnung Singulett-Anregungen mit einem Beitrag zur Wellenfunktion $|c|^2 \geq 0{,}1$ im Bereich von HOMO-7 bis LUMO+20 und Triplett-Anregungen von HOMO-8 bis LUMO+20 (s. Abbildung 115 bis Abbildung 144 im Anhang). Zunächst einmal fällt auf, dass es sich auch in der A´´-Geometrie beim S_0-Zustand um einen mit A´-Symmetrie handelt. Erst die S_1-Anregung entspricht dem 1A´´, dessen Hauptbestandteil mit Abstand der HOMO→ LUMO-Übergang ist (s. Tabelle 13). Daher ist die optimierte Geometrie auch die des energetisch niedrigsten Singulett-Zustands in der A´´-Symmetrie. Der Übergangscharakter kann als gemischter LC/MLCT beschrieben werden, wobei die Elektronendichte in HOMO und LUMO fast ausschließlich auf einem der beiden Liganden lokalisiert ist. Der HOMO → LUMO+1-Zustand, der in der S_1 A´´-Geometrie am niedrigsten liegt, ist hier erst als 3A´´-Zustand zu finden.

Die maximalen Oszillatorstärken sind in dieser Geometrie größer als in den zuvor betrachteten. Sowohl der 4A´ bei ca. 35.300 cm^{-1} als auch der 21A´ (~ 45.300 cm^{-1}) und der 19A´´ (~ 45.700 cm^{-1}) besitzen eine Oszillatorstärke f(L), die größer 0,35 ist. Alle drei Zustände können als gemischte π → π*-, d → π*-Übergänge charakterisiert werden, wobei nur der 19A´´ einen Charge-Transfer-Charakter besitzt. Dieser gemischte Übergangscharakter mit unterschiedlich starkem Charge-Transfer-Anteil zieht sich auch durch die anderen hellen Übergänge. Ausnahmen sind dabei die Zustände 9A´, der, ähnlich wie in der S_1A´-Geometrie, einen sehr starken LC-Charakter besitzt, 10A´, der durch die HOMO-3 → LUMO+2-Beteiligung einen minimalen LMCT-Anteil hat, und 12A´ mit einem reinen π → π*-Übergang (s. Tabelle 13).

Wie auch in der S_1 A´-Geometrie kann mit Hilfe von Gleichung (21) die Übergangsrate der Fluoreszenz aus dem 1A´´ ermittelt werden. Diese beträgt bei einem Übergangsdipolmoment von 0,80 au 35.641.452 $\frac{1}{s}$ (= 28 ns).

Tabelle 13: Singulett-Anregungen ausgehend von der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum (Ausschnitt aus Tabelle 37)

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
1A'	0,0000	0		GS	0,92	
1A"	3,7418	30179	0,11521	HOMO → LUMO	0,73	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
2A'	4,1107	33155	0,07868	HOMO-2 → LUMO+1	0,57	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
3A"	4,2314	34128	0,00155	HOMO → LUMO+1	0,67	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
4A'	4,3753	35289	0,51522	HOMO → LUMO+3	0,52	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/ d*(Ir)

9A'	4,8714	39290	0,10521	HOMO-3 → LUMO HOMO-5 → LUMO	0,56 0,14	π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
10A'	5,0101	40409	0,11590	HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-6 → LUMO+1	0,24 0,16	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)
12A'	5,0849	41013	0,11159	HOMO-3 → LUMO+1	0,47	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)
17A'	5,4655	44082	0,21493	HOMO-6 → LUMO+2 HOMO → LUMO+4	0,25 0,25	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2)
20A'	5,5630	44869	0,10264	HOMO-5 → LUMO+2	0,52	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
21A'	5,6138	45278	0,49604	HOMO-6 → LUMO+2 HOMO-4 → LUMO+3 HOMO → LUMO+8	0,20 0,11 0,11	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
19A"	5,6729	45755	0,37089	HOMO-5 → LUMO+3	0,28	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)

Von den kalkulierten Triplett-Anregungen sind in Tabelle 14 die untersten vier Zustände dargestellt. Wie unter den Singulett-Anregungen (s. Tabelle 13) ist auch hier 1A´ der energetisch niedrigste Zustand. Dieser entspricht in seiner Konfiguration und auch im Übergangscharakter dem 1A´ in S_1 A´-Geometrie, wobei die beiden Hauptbeiträge zu dieser Triplett-Anregung vertauscht sind. Der 3A´-Zustand ist mit dem 2A´-Zustand der Triplett-Anregungen des S_1A´ vergleichbar. Die HOMO → LUMO-Anregung ist wie in den Singulett-Anregungen der wesentliche Bestandteil des 1A´´. Allerdings liegt er um 200 cm^{-1} oberhalb von 2A´, während er in den Singulett-Anregungen um fast 3000 cm^{-1} unterhalb liegt. Der HOMO → LUMO-Übergang entspricht einer gemischten LC/MLCT-Anregung. Die anderen drei in Tabelle 14 dargestellten Zustände entsprechen gemischten π → π*-, d → π*-Übergängen, die zum Teil intramolekularen Charge-Transfer-Charakter besitzen.

Tabelle 14: Triplett-Anregungen ausgehend von der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum (Ausschnitt aus Tabelle 38)

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang bzgl. S_0	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
1A'	0,0000	0		HOMO-1 → LUMO	0,39	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
				HOMO-3 → LUMO	0,25	π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)
2A'	0,1960	1581	0,00000	HOMO-3 → LUMO+1	0,34	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)
				HOMO-1 → LUMO+1	0,25	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
				HOMO-2 → LUMO+2	0,13	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
1A"	0,2208	1781	0,00006	HOMO → LUMO	0,77	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
3A'	0,4832	3897	0,00018	HOMO → LUMO+3	0,60	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
				HOMO-1 → LUMO	0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)

3.2.4 T_1-Geometrien im Vakuum

3.2.4.1 T_1 A´-Geometrie

In der T_1 A´-Geometrie finden unter Berücksichtigung der untersten 40 angeregten Wurzeln sowohl Singulett-Anregungen als auch Triplett-Anregungen mit einem nennenswerten Beitrag von HOMO-9 bis LUMO+20 statt (s. Abbildung 145 bis Abbildung 175 im Anhang).

Die Anregungen der T_1 A´-Geometrie unterscheiden sich von denen der S_1 A´-Geometrie. In Konfiguration und Übergangscharakter sind sich lediglich die 1A´´-Zustände sehr ähnlich. Der 2A´-Zustand der T_1 A´-Geometrie entspricht dem 3A´ der S_1 A´-Geometrie. Da sich aber die HOMOs voneinander unterscheiden, hat der 2A´ der T_1 A´-Geometrie als LC/MLCT-Übergang ohne intramolekularen Charge-Transfer einen leicht anderen Charakter als in S_1 A´-Geometrie.

Wie auf Grundlage der bisher betrachteten Anregungen zu erwarten (s. Absatz 3.2.3), bestehen die meisten Zustände mit hoher Oszillatorstärke aus gemischten π → π*-, d → π*-Übergängen, die zum Teil einen Charge-Transfer-Charakter besitzen (s. Tabelle 15). Der hellste Übergang liegt bei ca. 32.600 cm^{-1} und entspricht dem 2A´-Zustand.

Tabelle 15: Singulett-Anregungen ausgehend von der T_1 A´-Geometrie im Vakuum (Ausschnitt aus Tabelle 39)

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
1A"	3,8007	30655	0,07852	HOMO-2 → LUMO	0,63	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
				HOMO → LUMO+2	0,11	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
2A'	4,0473	32643	0,39707	HOMO → LUMO	0,74	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
6A'	4,3488	35075	0,11675	HOMO → LUMO+1	0,32	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
				HOMO-1 → LUMO+3	0,19	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
				HOMO-3 → LUMO+1	0,19	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
8A'	4,6083	37169	0,15102	HOMO-3 → LUMO	0,58	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
				HOMO-4 → LUMO	0,14	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
11A'	4,9402	39846	0,11060	HOMO-3 → LUMO+1	0,47	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
				HOMO → LUMO+1	0,15	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)

8A"	4,9690	40077	0,12535	HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-5 → LUMO	0,55 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)
20A'	5,4980	44345	0,11837	HOMO-4 → LUMO+3	0,52	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
14A"	5,5278	44585	0,21541	HOMO-4 → LUMO+2 HOMO-2 → LUMO+6 HOMO-5 → LUMO	0,28 0,11 0,10	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2)/d*(Ir) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)
18A"	5,6868	45867	0,18235	HOMO-2 → LUMO+6 HOMO-4 → LUMO+2 HOMO → LUMO+5	0,25 0,21 0,17	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2)
19A"	5,7364	46267	0,10398	HOMO → LUMO+5 HOMO-2 → LUMO+6	0,29 0,15	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2)/d*(Ir)

Die energetisch niedrigste Triplett-Anregung ist der 1A´-Zustand. Dieser besteht zum Großteil dem HOMO → LUMO-Übergang, sodass die optimierte Geometrie auch der niedrigsten T_1 A´-Geometrie entspricht. Der Übergangscharakter ist ein gemischter π → π*-, d → π*-Übergang, der nur auf einem der beiden tridentaten Liganden lokalisiert ist (s. Tabelle 16).

Bis auf den 1A´-Zustand finden sich keine Parallelen in der Konfiguration der untersten Triplett-Anregungen im Vergleich zu den bisher betrachteten Geometrien (s. Absatz 3.2.1 und 3.2.3). Der Charakter der einzelnen Übergänge steht aber im Einklang mit den Ergebnissen an der S_0- und S_1-Geometrie. Sie können als LC/MLCT-Übergänge charakterisiert werden.

Tabelle 16: Triplett-Anregungen ausgehend von der T_1 A´-Geometrie im Vakuum (Ausschnitt aus Tabelle 40)

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang bzgl. S_0	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
1A'	0	0		HOMO → LUMO	0,70	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
2A'	0,6579	5306	0,00000	HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+3 HOMO → LUMO+1	0,46 0,15 0,10	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
1A"	0,7190	5800	0,00065	HOMO-2 → LUMO HOMO → LUMO+2	0,65 0,15	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
3A'	0,9632	7768	0,00000	HOMO-1 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO+3	0,66 0,11	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)

3.2.4.2 T_1 A´´-Geometrie

In der T_1 A´´-Geometrie ergibt die DFT/MRCI-Rechnung Singulett-Anregungen mit einem Beitrag zur Wellenfunktion $|c|^2 \geq 0{,}1$ im Bereich von HOMO-7 bis LUMO+20 und Triplett-Anregungen von HOMO-8 bis LUMO+20 (s. Abbildung 176 bis Abbildung 205 im Anhang).

Wie auf Grund der ähnlichen Geometrie zu erwarten, finden sich hohe Übereinstimmungen in den Anregungen im Vergleich zur S_1 A´´-Geometrie. Diese ziehen sich durch alle Zustände hindurch. Sie unterscheiden sich sowohl in der energetischen Lage und Oszillatorstärke als auch in der Konfiguration kaum voneinander. Dadurch, dass die Molekülorbitale bis auf wenige Ausnahmen identisch sind, gibt es keine Unterschiede in der Charakteristik der Übergänge. Die wenigen Differenzen, die beim Vergleich der Singulett-Anregungen heller Übergänge zu finden sind (s. Tabelle 13 und Tabelle 17), können wie folgt erklärt werden:

Der 6A´´-Zustand, der in der S_1 A´´-Geometrie nicht aufgeführt ist, hat an der Singulett-Geometrie eine Oszillatorstärke von knapp unter 0,1, sodass dieser unter den gesetzten Schwellenwert fällt. Zudem fällt auf, dass nicht HOMO-4 sondern HOMO-5 an der Anregung beteiligt ist (s. Tabelle 17 und Tabelle 37 im Anhang). Diese beiden MOs stimmen aber überein (s. Abbildung 119 und Abbildung 179 im Anhang), da die energetische Reihenfolge von HOMO-4 und HOMO-5 in den beiden Geometrien tauscht. Dieser Grund führt auch zu den unterschiedlichen MOs, die zum Zustand 20A´ und 19A´´ beitragen. Beim 17A´-Zustand sind die Beiträge zur Wellenfunktion minimal verschieden.

Daher kann man die betrachteten Übergänge analog zu denen in der entsprechenden Singulett-Geometrie beschreiben (s. Absatz 3.2.3.2). Sie besitzen einen gemischten LC/MLCT-Charakter, der zum Teil von einem Charge-Transfer-Charakter begleitet wird. Ausnahmen sind, wie auch in der S_1 A´´-Geometrie, der 9A´ mit einem besonders starken $\pi \rightarrow \pi^*$-Charakter, der 10A´-Zustand, der einen sehr geringen LMCT-Anteil besitzt, und der 12 A´ mit einer reinen LC-Anregung (s. Tabelle 17).

Tabelle 17: Singulett-Anregungen ausgehend von der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum (Ausschnitt aus Tabelle 41)

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
1A"	3,7042	29876	0,11545	HOMO → LUMO	0,73	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
5A'	4,3732	35272	0,50432	HOMO-1 → LUMO	0,52	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
6A"	4,7914	38645	0,10153	HOMO-5 → LUMO	0,39	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)
				HOMO-3 → LUMO+3	0,12	π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)

9A'	4,8653	39242	0,10518	HOMO-3 → LUMO HOMO-4 → LUMO	0,57 0,14	π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
10A'	5,0202	40490	0,14015	HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-6 → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO+2	0,26 0,19 0,10	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
12A'	5,0825	40993	0,11404	HOMO-3 → LUMO+1	0,48	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)
17A'	5,4572	44016	0,24211	HOMO → LUMO+4 HOMO-6 → LUMO+2 HOMO → LUMO+8	0,25 0,18 0,11	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
20A'	5,5658	44891	0,10033	HOMO-4 → LUMO+2	0,53	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
21A'	5,6165	45300	0,48443	HOMO-6 → LUMO+2 HOMO → LUMO+8 HOMO-5 → LUMO+3	0,21 0,12 0,11	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
19A"	5,6680	45716	0,37282	HOMO-4 → LUMO+3	0,30	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)

Der energetisch niedrigste A´´-Zustand in T_1 A´´-Geometrie entspricht zum Großteil der HOMO → LUMO-Anregung. Daher ist die optimierte Geometrie auch die des energetisch niedrigsten Triplett-Zustands in A´´-Symmetrie. Analog zu den Singulett-Anregungen entsprechen die Triplett-Anregungen (s. Tabelle 18) denen in S_1 A´´ (s. Tabelle 14). Das gilt unter anderem für T_1 bis T_4, die bis auf die energetische Reihenfolge von 1A´´ und 2A´, nur minimal voneinander abweichen. Der 1A´´ kann als gemischter π → π*-, d → π*-Übergang charakterisiert werden. Die drei anderen in Tabelle 18 dargestellten Triplett-Anregungen besitzen zusätzlich zum LC/MLCT-Charakter auch einen unterschiedlichen starken intramolekularen Charge-Transfer-Charakter.

Tabelle 18: Triplett-Anregungen ausgehend von der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum (Ausschnitt aus Tabelle 42)

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang bzgl. S_0	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
1A'	0,0000	0		HOMO-1 → LUMO	0,38	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
				HOMO-3 → LUMO	0,24	π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)
				HOMO → LUMO+3	0,14	π(ph2, NHC2)/ d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/ d*(Ir)
1A"	0,2023	1631	0,00006	HOMO → LUMO	0,78	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
2A'	0,2231	1800	0,00000	HOMO-3 → LUMO+1	0,34	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)
				HOMO-1 → LUMO+1	0,25	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
				HOMO-2 → LUMO+2	0,13	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
3A'	0,4727	3813	0,00016	HOMO → LUMO+3	0,58	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/σ*(NHC1)/ d*(Ir)
				HOMO-1 → LUMO	0,13	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)

3.2.5 Auswirkung der Geometrie auf die energetische Lage der Zustände

In Abhängigkeit von der Geometrie gibt es Unterschiede in der Lage der Singulett- (blau) und Triplett-Zustände (rot) (s. Abbildung 14). Als Referenzpunkt für die Abbildung dient der Singulett-Grundzustand an der S_0-Geometrie.

Der energetisch niedrigste Zustand ist der Singulett-Grundzustand an seiner eigenen Geometrie. Auch die weiteren Zustände sind an ihrer eigenen Geometrie die niedrigsten. Im Einzelnen sind das der 3A´ der Singulett-Anregungen an der S_1 A´-Geometrie, der 1A´´ der Singulett-Anregungen an der S_1 A´´-Geometrie, der 1A´ der Triplett-Anregungen an der T_1 A´-Geometrie und der 1 A´´ an der T_1 A´´-Geometrie. Zudem spiegelt die Übersicht auch die Ähnlichkeit der beiden A´´-Geometrien wider, da sich die Zustände in ihrer energetischen Lage kaum unterscheiden. Des Weiteren lässt sich aus dieser Übersicht erkennen, dass die S_1 A´´-Geometrie die energetisch niedrigste sein muss. Diese liegt an ihrer eigenen Geometrie niedriger als die A´-Singulett-Zustände an der S_1 A´-Geometrie. Ein anderes Bild ergibt sich bei den Triplett-Geometrien. Dort ist sowohl in der T_1 A´- als auch in der T_1 A´´-Geometrie der niedrigst liegende Triplett-Zustand der 1A´. Demnach ist die T_1 A´-Geometrie die energetisch niedrigste und entspricht dem T_1.

Betrachtet man die relative Lage der Singulett- und Triplett-Zustände, so fällt auf, dass es viele niedrig liegende Tripletts gibt. In allen Geometrien liegen mindestens vier Tripletts unterhalb des ersten angeregten Singulett-Zustands. Da in dieser Abbildung nur jeweils die ersten sechs Zustände dargestellt sind, lässt sich aber erahnen, dass noch eine Vielzahl weiterer Triplett-Zustände im Bereich der ersten sechs Singulett-Zustände zu finden sind.

Mit Hilfe der Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelemente (= SBMEs) können die ISC-Raten an den Minima der jeweiligen S_1-Zustände mit den darunter liegenden Triplett-Zuständen abgeschätzt werden. Sowohl die Kopplung des S_1 an der S_1 A´-Geometrie als auch die Kopplung des S_1 an der S_1 A´´-Geometrie zeigt nennenswerte SBMEs. In der S_1 A´-Geometrie sind dabei die Matrixelemente mit dem T_2 A´- und dem T_4 A´-Zustand jeweils in der z-Komponente hervorzuheben, die einen dreistelligen positiven Wert besitzen (s. Tabelle 43). In der S_1 A´´-Geometrie, in der der S_1 A´´-Zustand dem energetisch niedrigsten angeregten Zustand entspricht, sind die SBMEs kleiner als die betrachteten in S_1 A´-Geometrie. Das größte Matrixelement beträgt hier aber auch ca. -260 cm^{-1} und ist der Kopplung des S_1 A´´-Zustand mit dem T_1 A´-Zusand in der x-Komponente zuzuordnen (s. Tabelle 44). Wie auch bei fac-$Ir^{III}(ppy)_3$ liegen die maximalen Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelemente im dreistelligen Bereich [39], sodass von einer ähnlichen ISC-Rate ausgegangen werden kann. Diese besitzt bei fac-$Ir^{III}(ppy)_3$ einen Wert von $6{,}9 \cdot 10^{12}\ \frac{1}{s}$ [39]. Setzt man eine vergleichbare ISC-Rate für $[Ir^{Me}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$ voraus, so wäre die Interkombination um ein Vielfaches schneller als die Fluoreszenz (s. Absatz 3.2.3). Der Komplex würde damit nicht fluoreszieren.

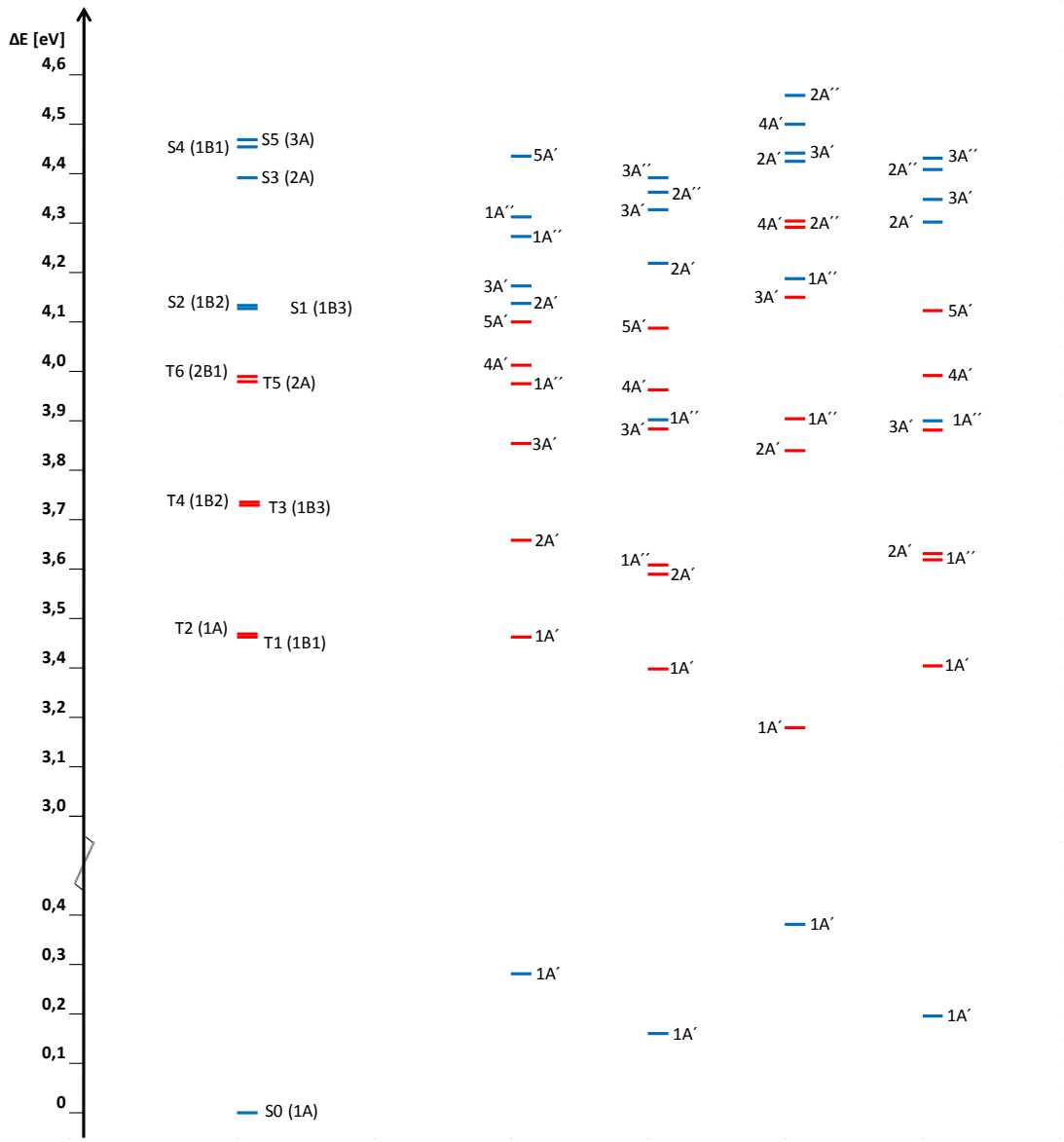


Abbildung 15: Energievergleich der niedrig liegenden Zustände im Vakuum: S_0, S_1 A´, S_1 A´´, T_1 A´, T_1 A´´ (von links nach rechts)

3.3 Spin-Bahn-CI-Rechnungen

Für die Spin-Bahn-CI-Rechnungen an den Triplett-Geometrien wurde zunächst eine DFT/MRCI-Rechnung mit anderen Parametern und einem Selektionsschwellenwert von 0,8 durchgeführt, um den Rechenaufwand zu reduzieren (s. Absatz 2.6). Die Ergebnisse stimmen unter Betrachtung der ersten zehn angeregten Wurzeln im Wesentlichen mit denen überein, die aus den Rechnungen mit dem höheren Selektionsschwellenwert stammen. Die Konfigurationen der einzelnen Zustände sind identisch und die Beiträge variieren um maximal 0,05. Ein Unterschied besteht in der energetischen Reihenfolge der Singulett-Anregungen an beiden Triplett-Geometrien, wo die beiden fast entarteten 5A´- und 6A´-Zustände in T_1 A´-Geometrie und die beiden fast entarteten 2A´´- und 3A´´-Zustände in T_1 A´´-Geometrie die Reihenfolge tauschen. Zudem unterscheidet sich in den Singulett-Anregungen der A´-Geometrie der 7A´-Zustand im zweiten Beitrag (s. Tabelle 45 und Tabelle 47 vs. Tabelle 39 und Tabelle 41 im Anhang).

Auch in den Triplett-Anregungen gibt es Differenzen zwischen den beiden DFT/MRCI-Rechnungen. In der T_1 A´-Geometrie ändert sich die energetische Reihenfolge der Zustände 5A´ bis 8A´. Zudem ändert sich im Vergleich zur Rechnung mit einem Schwellenwert von 1,0 der HOMO-2 → LUMO+2-Anteil im 5A´-Zustand um fast 0,1 und wird damit zum Hauptbestandteil, was mit Abstand zum größten Unterschied in den Beiträgen zur Wellenfunktion führt. Auch in den Triplett-Anregungen der T_1 A´´-Geometrie verändert sich die energetische Reihenfolge. Dort sind die Zustände 6A´, 7A´, 3A´´ und 4A´´ betroffen (s. Tabelle 46 und Tabelle 48 vs. Tabelle 40 und Tabelle 42 im Anhang). Alle Differenzen bestehen aber nicht in den energetisch niedrigsten Zuständen, die in der Spin-Bahn-CI-Rechnung berücksichtigt werden.

Sowohl in der T_1 A´- als auch in der T_1 A´´-Geometrie wurden 14 Wurzeln berechnet, um alle Tripletts unterhalb des ersten angeregten Zustands zu erreichen (s. Absatz 3.2.5 Abbildung 14). Da dieser und der 3A´-Triplett-Zustand energetisch nah beieinander liegen, reichten 13 Wurzeln nicht aus.

3.3.1 T_1 A´-Geometrie

Die MRSOCI-Rechnung an der T_1 A´-Geometrie ergibt die folgende energetische Reihenfolge der Zustände: Der Singulett-Grundzustand in A´-Symmetrie, drei Triplett-Zustände, wobei der mittlere A´´-Symmetrie besitzt, und der Singulett-A´´-Zustand gefolgt vom T_4 in A´-Symmetrie (s. Tabelle 49 im Anhang). Damit unterscheidet sich die Reihenfolge der Zustände von der der DFT/MRCI-Rechnung (s. Abbildung 15). Auffällig ist vor allem, dass nur drei Triplett-Zustände unterhalb des ersten angeregten Singulett-Zustands liegen. Damit weicht die energetische Abfolge auch von der in der Störungstheorie ab, bei der die ersten sechs Zustände identisch zu denen der DFT/MRCI-Rechnung sind. Sowohl in der Störungstheorie als auch in der Spin-Bahn-CI-Rechnung sind der erste Triplett-A´´- und der zweite Triplett-A´-Zustand nicht stark separiert (ca. 350 bzw. 150 cm^{-1}), sodass es nicht unwahrscheinlich ist, dass die Zustände tauschen. Die MRSOCI-Rechnung ist allerdings der Störungstheorie überlegen, sodass im Folgenden die Störungstheorie außen vor gelassen wird.

Im Vergleich zu der DFT/MRCI-Rechnung mit gleichen Parametern sind die Anregungsenergien der MRSOCI-Rechnung um fast 4.000 cm^{-1} erhöht. Das liegt daran, dass der Grundzustand durch Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung stärker abgesenkt ist als die Triplett-Zustände.

Tabelle 19: Ergebnisse der Spin-Bahn-CI-Rechnung an der T_1 A´-Geometrie: Projektion des Spin-Bahn-CIs auf die Spin-freien Wurzeln (Auszug aus Tabelle 49 im Anhang)

SOCI-Wurzel (Spin-frei)	Zustand	Anregungs-energie [cm^{-1}]	Multiplizität	Symmetrie	Wurzel	m_s	quadrierte Projektion
2	Triplett A´	26.022	Triplett	A'	1	-1	0,48901394
			Triplett	A'	1	1	0,48901394
			Triplett	A"	1	0	0,00071261
3	Triplett A´	26.030	Singulett	A"	1	0	0,00099734
			Triplett	A'	1	-1	0,48886342
			Triplett	A'	1	1	0,48886342
4	Triplett A´	26.031	Singulett	A'	4	0	0,00069593
			Triplett	A'	1	0	0,97775756
			Triplett	A'	5	0	0,00077780
5	Triplett A´´	31.742	Singulett	A'	4	0	0,01682367
			Triplett	A'	2	0	0,02256484
			Triplett	A"	1	-1	0,45523179
			Triplett	A"	1	1	0,45523179
6	Triplett A´´	31.757	Triplett	A'	8	-1	0,00452936
			Triplett	A'	8	1	0,00452936
			Triplett	A"	1	0	0,93257217
			Triplett	A"	2	0	0,00527515
7	Triplett A´´	31.774	Singulett	A'	2	0	0,01010350
			Triplett	A"	1	-1	0,46854352
			Triplett	A"	1	1	0,46854351

Im ersten Triplett-Zustand (1A´) ist der Singulett-Anteil bei allen drei Komponenten relativ gering (s. Tabelle 19). Daraus ist zu schließen, dass dieser Zustand kaum Spin-Bahn-gemischt ist, was sich auch darin widerspiegelt, dass der T_1 A´-Zustand in der Spin-Bahn-CI-Rechnung mit 9 cm^{-1} nur wenig aufgespalten ist. Im zweiten Triplett-Zustand, der mit 5.700 cm^{-1} gut vom ersten Triplett-Zustand separiert ist, ist dagegen in der ersten und dritten Komponente ein deutlich höherer Singulett-Anteil zu finden. Das ließe die Vermutung zu, dass die Phosphoreszenz eher aus dem Triplett-A´´-Zustand stattfindet. Dieser Prozess steht allerdings in Konkurrenz zur inneren Konversion.

Die Werte decken sich auch mit den Spin-Bahn-Matrixelementen der Kopplungen mit den Singulett-Zuständen an der betrachteten Geometrie. Das SBME der 1. Wurzel des T_1 A´ mit der 1. Wurzel des S_1A´´-Zustands in der x-Komponente liegt bei fast -200 cm^{-1} (s. Tabelle 51 im Anhang). Knapp über 200 cm^{-1} ist das Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelement desselben Tripletts mit dem S_4 in A´-Symmetrie in der z-Komponente. Beim erstem Triplett in A´´-Symmetrie besitzt das SBME mit dem S_2 A´-

Zustand einen Wert von -246 cm^{-1} in der x-Komponente und 388 cm^{-1} in der y-Komponente des gleichen Tripletts in der Kopplung mit dem S_4 A´. Dieser Triplett-Zustand, der der 5. Wurzel entspricht, besitzt folglich auch den größten Singulett-Beitrag der untersten beiden Triplett-Zustände. Die fünf größten Matrixelemente in reellen bzw. imaginären Zahlen sind alle unter Beteiligung des T_{20} A´´-, T_{19} A´-, T_{12} A´´-, T_{11} A´´- oder des T_9 A´´-Zustands. Da liegt die Vermutung nahe, dass diese Zustände über eine d → d*-Anregung verfügen, was sich durch die Art der Übergänge von T_{19} A´, T_{12} A´´ und T_{11} A´´ (s. Tabelle 40 im Anhang) bestätigt.

Die Tatsache, dass der Triplett-A´´-Zustand am stärksten phosphoresziert würde, spiegelt sich auch in den Lebensdauern und Übergangsraten wider. Der zweite Triplett-Zustand hat mit einer Übergangsrate von 2.281.857 $\frac{1}{s}$ in der dritten Komponente und 90.294 $\frac{1}{s}$ in der fünften Wurzel zwei sehr schnelle Komponenten (s. Tabelle 20). Allerdings wird der T_2 vermutlich über IC in den T_1 relaxieren. Das gleiche ist auch für die anderen, höher liegenden Triplett-Zustände zu erwarten, die mit einer Übergangsrate von 995.538 $\frac{1}{s}$ (Wurzel 9) und 2.922.394 $\frac{1}{s}$ (Wurzel 14) eine schnelle Komponente besitzen (s. Tabelle 50 im Anhang). Beim ersten Zustand besitzt der schnellste Übergang eine im Vergleich zu anderen Triplett-Komponenten langsame Übergangsrate von 46.000 $\frac{1}{s}$, was einer Lebensdauer τ von 21,7 µs entspricht. Dieser Triplett-Zustand ist damit relativ langlebig, was für einen Iridium-Komplex mit NHC-Liganden zu erwarten ist [11].

Tabelle 20: Ergebnisse der Spin-Bahn-CI-Rechnung an der T_1 A´-Geometrie: Übergangsraten und Lebensdauern (Auszug aus Tabelle 50 im Anhang)

SOCI-Wurzel (Spin-frei)	Zustand	Anregungs-energie [cm^{-1}]	Oszillatorstärke (Wurzel 1 → Wurzel n)	Übergangs-rate [1/s]	Lebensdauer [µs]
2	Triplett A´	26.022	0,0000000	0	5.263.157,9
3	Triplett A´	26.030	0,0001018	46.000	21,7
4	Triplett A´	26.031	0,0000012	565	1.770,0
5	Triplett A´´	31.742	0,0001344	90.294	11,1
6	Triplett A´´	31.757	0,0000000	0	$3{,}5 \cdot 10^{9}$
7	Triplett A´´	31.774	0,0033885	2.281.857	0,4

Berücksichtigt man die relativ große Energiedifferenz zwischen den beiden ersten Triplett-Zuständen, bestätigt sich die Vermutung, dass die Phosphoreszenz aus dem T_1 erfolgt. Nach Boltzmann hängt die Besetzungswahrscheinlichkeit zweier Energieniveaus N gemäß der folgenden Formel von der Energiedifferenz, der Temperatur T und dem Entartungsfaktor g ab:

$$\frac{N_2}{N_1} = g e^{-\Delta E / kT} \qquad (22)$$

k entspricht der Boltzmannkonstante mit einem Wert von $8{,}6173324 \cdot 10^{-5} \frac{eV}{K}$. Die Energiedifferenz der beiden niedrigsten Triplett-Zustände - berechnet als Durchschnitt der drei Komponenten mit niedriger Nullfeldaufspaltung - liegt bei 5.729 cm^{-1} (= 0,71031 eV). Bei Raumtemperatur (298,15 K) und für einen Entartungsfaktor von eins ergibt diese Gleichung einen Wert von $9{,}85 \cdot 10^{-13}$. Demnach ist der

zweite Triplett-Zustand bei Raumtemperatur fast gar nicht besetzt, sodass die Phosphoreszenz aus dem ersten Triplett-A´-Zustand erfolgt, auch wenn dieser nicht die schnellste Übergangsrate besitzt.

Die für diesen Zustand ermittelte Lebensdauer von 21,7 µs stimmt sehr gut mit den experimentellen Werten für den $[Ir^{nBu}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$-Komplex von Darmawan et al. [1] überein. Diese maßen bei Raumtemperatur in Acetonitril eine Lebensdauer von 8,9 bzw. 9,4 µs. Die experimentell gemessene Emissionswellenlänge von 384 nm ist sogar identisch mit den 26.030 cm^{-1} (~ 384 nm) der schnellsten Komponente des ersten Triplett-A´-Zustands.

3.3.2 T_1 A´´-Geometrie

Die Spin-Bahn-CI-Rechnung an der T_1 A´´-Geometrie ergibt ein ähnliches Bild. Die energetische Lage der betrachteten Zustände ist analog zu der an der T_1 A´-Geometrie. Auch hier entspricht der erste Singulett-A´´-Zustand der 11. Wurzel und liegt ca. 410 cm^{-1} niedriger als die erste Komponente des darauf folgenden Triplett-Zustands in A´-Geometrie (s. Tabelle 52 im Anhang). Bis auf diese Tatsache ist die energetische Reihenfolge der Zustände aber zu der in der Störungstheorie und in der DFT/MRCI-Rechnung identisch.

Wie auch in der T_1 A´-Geometrie sind im Vergleich zu der DFT/MRCI-Rechnung mit gleichen Parametern die Anregungsenergien der MRSOCI-Rechnung auf Grund des stärker abgesenkten Grundzustands um ca. 4.000 cm^{-1} erhöht.

Tabelle 21: Ergebnisse der Spin-Bahn-CI-Rechnung an der T_1 A´´-Geometrie: Projektion des Spin-Bahn-CIs auf die Spin-freien Wurzeln (Auszug aus Tabelle 52 im Anhang)

SOCI-Wurzel (Spin-frei)	Zustand	Anregungs-energie [cm^{-1}]	Multiplizität	Symmetrie	Wurzel	m_s	quadrierte Projektion
2	Triplett A´	29.720	Singulett	A"	1	0	0,008776892
			Triplett	A'	1	-1	0,482197161
			Triplett	A'	1	1	0,482197162
3	Triplett A´	29.727	Singulett	A"	5	0	0,000686672
			Triplett	A'	1	-1	0,480197974
			Triplett	A'	1	1	0,480197973
4	Triplett A´	29.732	Triplett	A'	1	0	0,958668412
			Triplett	A"	1	-1	0,007829791
			Triplett	A"	1	1	0,007829791
5	Triplett A´´	30.743	Triplett	A'	3	-1	0,007867701
			Triplett	A'	3	1	0,007867701
			Triplett	A"	1	0	0,930386405
6	Triplett A´´	30.745	Triplett	A'	1	0	0,016129324
			Triplett	A"	1	-1	0,463717948
			Triplett	A"	1	1	0,463717948
7	Triplett A´´	30.770	Triplett	A'	10	0	0,005136839
			Triplett	A"	1	-1	0,478720671
			Triplett	A"	1	1	0,478720670

Der erste Triplett-Zustand besitzt eine Nullfeldaufspaltung von 12 cm^{-1} und ist damit auch an dieser Geometrie kaum aufgespalten. Er liegt, wie zu erwarten, energetisch um fast 4.000 cm^{-1} höher als an seiner eigenen Geometrie. Dadurch nimmt der energetische Abstand zum Triplett-A´´-Zustand auf ca. 1.000 cm^{-1} ab.

Die passendste Näherung zur Ermittlung der Besetzungswahrscheinlichkeit gemäß Boltzmann berücksichtigt die Energiedifferenz, die sich auf Grundlage der energetischen Lage der beiden Triplett-Zustände an ihrer eigenen Geometrie ergibt. Die dabei resultierende Differenz von 4.725 cm^{-1} (= 0,58583 eV) ergibt eine Besetzungswahrscheinlichkeit des T_1 A´´ von nur $1{,}25 \cdot 10^{-10}$, was die Phosphoreszenz aus dem T_1 ein weiteres Mal bestätigt.

Auch die Ergebnisse der MRSOCI-Rechnung zeigen, dass die Phosphoreszenz aus dem ersten Triplett-Zustand stattfindet. Gemäß der Spin-Bahn-CI-Rechnung mischt das Singulett stärker in das unterste Triplett (s. Tabelle 21), was dazu führt, dass der Triplett-A´-Zustand eine höhere Übergangsrate als der zweite Triplett-Zustand besitzt (s. Tabelle 22). In diesem Fall ist die erste Komponente des T_1 die schnellste, gefolgt von der dritten. Das dazugehörige Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelement, das die Kopplung vom T_1 A´-Zustand mit dem ersten Singulett-Zustand in A´´-Symmetrie beschreibt, besitzt mit -235 cm^{-1} in der x-Komponente einen ähnlichen Wert wie in der T_1 A´-Geometrie (s. Tabelle 54 im Anhang). Der Wert des Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelements desselben Triplett-Zustands mit dem fünften Singulett-Zustand in der A´´-Symmetrie beträgt 211 cm^{-1} in der z-Komponente und ist damit fast identisch mit dem in der T_1 A´-Geometrie. Diese Tatsache spiegelt sich auch in den beiden Werten der quadrierten Projektion wider (s. Tabelle 21 und Tabelle 19). Der zweite Triplett-Zustand besitzt mit Wurzel 6 und 7 auch zwei schnelle Komponenten, die aber minimal langsamer sind als die erste Komponente des ersten Tripletts. Die Angaben in Tabelle 22 suggerieren dabei, dass diese hohen Übergangsraten ohne hohe Singulett-Beimischung zustande kommen. Allerdings sind dort nur die drei wesentlichen Beiträge aufgetragen. Mit Maximalwerten in Höhe von 0,006 und 0,003 für die quadrierte Projektion von Singulett-Wurzeln auf die beiden Spin-freien Wurzeln sind diese jedoch groß genug, um zu einer nennenswerten Übergangsrate zu führen. Wie auch in den Rechnungen an der T_1 A´-Geometrie gibt es weitere Komponenten der Triplett-Zustände mit einer kurzen Lebensdauer, die aber energetisch schon weit entfernt sind (s. Tabelle 53 im Anhang).

Auch in der T_1 A´´-Geometrie sind die fünf größten Matrixelemente in realen bzw. imaginären Zahlen unter Beteiligung höherer Triplett-Zustände (s. Tabelle 54 im Anhang). Die Vermutung der d → d*-Beteiligung kann dabei für den 9A´´-, 12 A´´-, und 15 A´-Zustand mit minimalem d → d*-Anteil und für den 10 A´´-, 11 A´´-, und den 14 A´-Zustand mit einem durch LUMO+13- und LUMO+20 Beteiligung höheren d → d*-Beitrag bestätigt werden (s. Tabelle 42 im Anhang).

Tabelle 22: Ergebnisse der Spin-Bahn-CI-Rechnung an der T_1 A´´-Geometrie: Übergangsraten und Lebensdauern (Auszug aus Tabelle 53 im Anhang)

SOCI-Wurzel (Spin-frei)	Zustand	Anregungs-energie [cm^{-1}]	Oszillatorstärke (Wurzel 1 → Wurzel n)	Übergangs-rate [1/s]	Lebensdauer [µs]
2	Triplett A´	29.720	0,0019009	1.119.909	0,9
3	Triplett A´	29.727	0,0000000	2	500.000
4	Triplett A´	29.732	0,0000055	3.267	306,1
5	Triplett A´´	30.743	0,0000000	0	$0{,}9 \cdot 10^9$
6	Triplett A´´	30.745	0,0000405	255.367	3,9
7	Triplett A´´	30.770	0,0005041	318.355	3,1

Die Rechnungen an der T_1 A´´-Geometrie bestätigen damit die Ergebnisse an der T_1 A´-Geometrie. $[Ir^{Me}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$ phosphoresziert aus dem T_1, der eine A´-Symmetrie besitzt. Die an der eigenen Geometrie bei einer Lebensdauer τ von 21,7 µs kalkulierte Emissionswellenlänge beträgt 384 nm und liegt damit im nahen UV-Bereich an der Grenze zum sichtbaren Licht.

Es zeigt sich hier aber auch, dass die Übergangsraten und damit auch die Lebensdauern mit den geometrischen Parametern stark variieren. Die erhöhte Rate in der T_1 A´´-Geometrie ist dabei nicht ausschließlich auf die höhere Energie des Übergangs, sondern auch auf größere Übergangsdipolmomente zurückzuführen.

3.4 Absorption und Emission

3.4.1 Das Absorptionsspektrum im Vakuum und in Acetonitril

Die Absorptionsspektren (s. Abbildung 16) ergeben sich aus den Singulett-Anregungen in der Singulett-Geometrie bei 0 K im Vakuum (s. Absatz 3.2.1) bzw. in Acetonitril (s. Absatz 3.2.2). Die verwendete Peakverbreiterung (Gaußverbreiterung) ist 2.000 cm^{-1}. Sowohl die theoretischen als auch die experimentellen Spektren wurden auf 1 normiert. Das Absoptionsspektrum im Vakuum, das unter Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung berechnet wurde, weicht nicht wesentlich von dem in Abbildung 16 ab. Der einzig nennenswerte Unterschied ist in den flacheren und breiteren Peaks bei niedrigerer Wellenzahl zu finden (s. Abbildung 207 im Anhang). Dies steht im Kontrast zu bisherigen Ergebnissen, wie zum Beispiel bei den Kalkulationen an fac-$Ir^{III}(ppy)_3$, wo die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung bei höheren Wellenlängen zu einem langsamer auslaufenden Spektrum führt [39]. Daher wird im Folgenden für die kalkulierten Spektren in unterschiedlicher Umgebung jeweils das Spektrum ohne Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung betrachtet.

Auf Grundlage der quantenchemischen Berechnung im Vakuum ergibt sich für $[Ir^{Me}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$ bei ca. 33.000 cm^{-1} (~ 300 nm) eine Schulter. Diese ist den entarteten $S_0 \rightarrow S_1$ und $S_0 \rightarrow S_2$-Übergängen zuzuordnen und hat damit einen gemischten $\pi \rightarrow \pi^*$-, d $\rightarrow \pi^*$-Charakter (s. Absatz 3.2.1).

Das intensive Absorptionsmaximum bei 36.700 cm^{-1} (~ 270 nm) kann dem $S_0 \rightarrow S_{11}$-Übergang zugeordnet werden. Mit Hilfe der DFT/MRCI-Rechnung ergibt sich dafür ein $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergang mit MLCT-Charakter (s. Absatz 3.2.1). Darauf folgt ein breiterer Peak mit einem Maximum bei 41.200 cm^{-1} (~ 240 nm), der sich aus den Singulett-Anregungen in den S_{13}-, S_{14}- und S_{15}-Zustand zusammensetzt, welche durch den S_{15} einen stärkeren LC-Charakter aufweisen (s. Absatz 3.2.1). Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den Ausführungen Darmawans et al. [1]. Zudem zeigt das Absorptionsspektrum des freien ${}^{nBu}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2$-Ligandens bei Raumtemperatur in Acetonitril [1] einen Peak unterhalb von 250 nm, was den hohen $\pi \rightarrow \pi^*$-Charakter unterstützt (s. Abbildung 206 im Anhang).

Das globale Maximum mit einer sehr hohen Helligkeit liegt bei 45.900 cm^{-1} (~ 220 nm) im fernen UV-Bereich und entspricht im Vakuum der Anregung in den S_{36}-Zustand, die auch als gemischter LC/MLCT-Übergang charakterisiert werden kann (s. Absatz 3.2.1).

Das Absorptionsspektrum in Acetonitril unterscheidet sich kaum von dem im Vakuum. Sowohl die Lage als auch die Intensität der Absorptionsmaxima und der Schulter stimmen sehr gut überein (s. Abbildung 16). Allerdings resultiert das globale Maximum bei 45.900 cm^{-1} (~ 220 nm) aus einer Anregung in den S_{31}-Zustand. Wie im Vakuum kann dieser Peak als ein gemischter $\pi \rightarrow \pi^*$-, d $\rightarrow \pi^*$-Übergang mit hohem MLCT-Anteil charakterisiert werden (s. Absatz 3.2.2). Auch der Charakter der anderen Übergänge weicht im Vergleich zum Vakuum nicht sonderlich ab. Mit Ausnahme von S_{15} besitzen die Übergänge in MeCN alle LC/MLCT-Charakter. Für S_1 und S_2 in Acetonitril fanden auch Darmawan et al. diesen gemischten Charakter [1]. Der S_{15}-Zustand entspricht in MeCN einem reinen LC-Übergang.

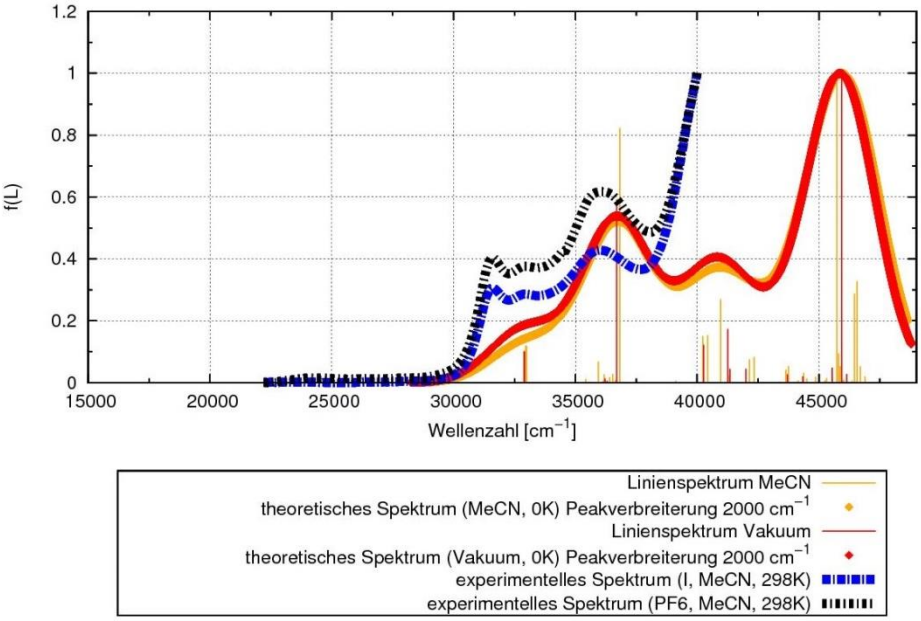


Abbildung 16: vertikale Anregungsspektren in MeCN und im Vakuum im Vergleich mit experimentellen Spektren von $[Ir^{nBu}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$ in MeCN [1]

Insgesamt zeigt der Vergleich der theoretisch berechneten Spektren in Vakuum und Acetonitril zu den experimentellen Spektren [1] des ähnlichen Komplexes $[Ir^{nBu}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$, dessen einziger Unterschied in den n-Butyl- statt den Methylsubstituenten besteht, eine gute Übereinstimmung. In den experimentellen Spektren sind ein intensives, lokales Absorptionsmaximum bei ca. 37.000 cm^{-1} (~ 270 nm) und zwei weniger intensive Maxima bei 34.500 cm^{-1} (~ 290 nm) und 31.200 cm^{-1} (~ 320 nm) zu finden. Das globale Absorptionsmaximum oberhalb von 40.000 cm^{-1} (~ 250 nm) liegt, wie auch der breite Peak bei 41.200 cm^{-1} (~ 240 nm), außerhalb des detektierten Bereichs und ist nur zu erahnen. Bis auf das Maximum bei ca. 31.200 cm^{-1} (~ 320 nm), welches sich aus den Singulett-Anregungen in den Singulett-Geometrie nicht ergibt, und eine leichte Blauverschiebung des Maximums bei ca. 37.000 cm^{-1} im theoretischen Spektrum stimmen Lage und Intensitäten der Maxima sehr gut überein (s. Abbildung 16). Da sich auch die beiden experimentellen Spektren mit unterschiedlichen Gegenionen in ihren Intensitäten leicht unterscheiden, ist dieser Unterschied nicht substanziell. Auch die Absorptionsspektren anderer kationischer Iridiumkomplexe [59] zeigen sowohl in der Lage der Absorptionsmaxima als auch in den Charakteristika der Übergänge eine gute Übereinstimmung.

Die Unterschiede der Intensitäten der beiden theoretisch berechneten Linienspektren (s. Abbildung 16) sind dadurch zu erklären, dass die Spektren normiert wurden. Wie in Absatz 3.2.2 erwähnt, ist die maximale Oszillatorstärke bei 45.900 cm^{-1} im Vakuum höher als die im Acetonitril. Durch die Normierung dieser beiden Spektren auf 1 wirken die anderen Linien des Spektrums in MeCN intensiver. Der einzige nennenswerte Unterschied sind die zwei intensiven Linien oberhalb von 46.000 cm^{-1}, die nur in Acetonitril zu finden sind. Sie können der $S_0 \rightarrow S_{37}$- und der $S_0 \rightarrow S_{37}$-Anregung und damit dem breit aufgefächerten spektralen Übergang zugeordnet werden (s. Absatz 3.2.2). S_1, S_2, S_{11}, S_{13}, S_{14} und S_{15} besitzen dagegen vergleichbare Oszillatorstärken.

3.4.2 Das Emissionsspektrum im Vakuum

Die Emission von $[Ir^{Me}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$ erfolgt in Form von Phosphoreszenz aus dem T_1-Zustand (s. Absatz 3.3). Das Emissionsspektrum wurde daher in Form eines Franck-Condon-Profils aus der T_1 A´-Geometrie in den S_0-Grundzustand ermittelt und wie die experimentellen Spektren von $[Ir^{nBu}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$ auf 1 normiert (s. Abbildung 17).

Das erhaltene Spektrum zeigt ein Emissionsmaximum bei ca. 25.700 cm^{-1} (~ 390 nm) und einen ersten Peak bei ca. 27.300 cm^{-1} (~ 365 nm), der dem schwingungslosen 0,0-Übergang entspricht. Die Abweichung zu den 26.000 cm^{-1} der Spin-Bahn-CI-Rechnung (s. Absatz 3.3) ist dadurch zu erklären, dass im Emissionsspektrum die Nullpunktsschwingungsenergien berücksichtigt und die MRSOCI-Energie von der T_1 A´- und der S_0-Geometrie am jeweiligen Minimum verwendet wurden.

Dem globalen Maximum folgen ein lokales Maximum bei ca. 24.200 cm^{-1} (~ 415 nm) und zwei Schultern bei ca. 22.600 cm^{-1} (~ 440 nm) und ca. 21.100 cm^{-1} (~ 475 nm), die auf eine Schwingungsprogression zurückzuführen sind [1]. Dieser Verlauf stimmt sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen von Darmawan et al. in MeCN bei Raumtemperatur mit Iodid als Gegenion (s. Abbildung 17) überein.

Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten in Butyronitril bei 77 K ist dagegen nicht auf den ersten Blick zu sehen. Die Peaks mit 384, 406, 410 und 430 nm [1] sind aber im Wesentlichen analog zu denen im anderen experimentellen Spektrum, sodass auch dort die entsprechende Ähnlichkeit zu finden ist. Der einzige Unterschied ist die Tatsache, dass in Butyronitril bei ca. 410 nm zwei dicht beieinander liegende Peaks zu sehen sind. Bei beiden experimentellen Spektren entspricht das Emissionsmaximum mit hoher Wahrscheinlichkeit dem 0,0-Übergang. Das Emissionsspektrum mit PF_6^- als Gegenion ist identisch zu dem hier gezeigten, in dem Iodid als Gegenion verwendet wurde [1].

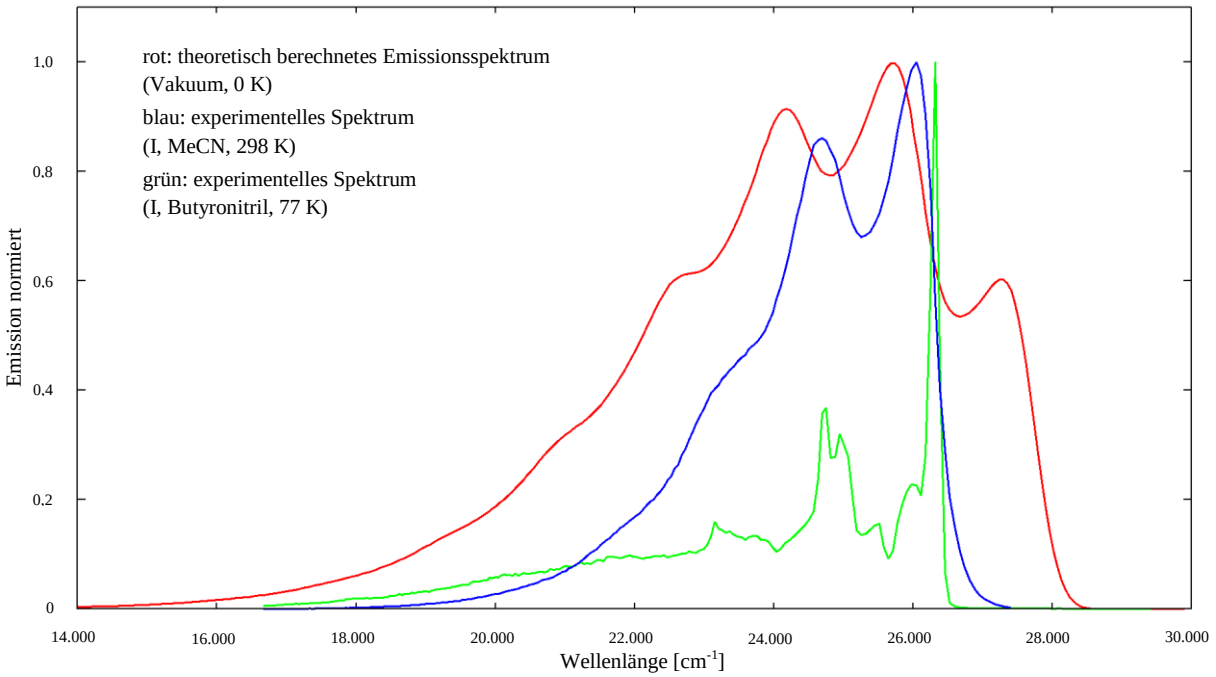


Abbildung 17: theoretisches Emissionsspektrum von $[Ir^{Me}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$ im Vakuum im Vergleich zu experimentellen Spektren von $[Ir^{nBu}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$ [1]

Die beiden Hauptmaxima im theoretischen Spektrum mit ähnlicher Intensität liegen mit 25.700 cm^{-1} und 24.200 cm^{-1} im violetten, sichtbaren Licht an der Grenze zum nahen UV-Licht. Darmawan et al. fanden in Lösungsmitteln eine Emission im nahen UV-Bereich [1], sodass dieser kationische Iridium-Komplex gemäß ihrer Recherche der erst genannte seiner Art ist, der in diesem Bereich emittiert. Andere kationische Iridium-Komplexe mit NHC-Liganden zeigen Emission im blau-grünen Bereich [59]. Gleiches gilt für neutrale Iridium-NHC-Komplexe [60]. Der Übergangscharakter kann als ein gemischter LC/MLCT beschrieben werden (s. Absatz 3.2.4.1 Tabelle 16), den auch Darmanwan et al. fanden [1].

Die Schwingungsprogression im theoretischen Spektrum lässt sich wie folgt zuordnen: Das Emissionsmaximum, das zum 0,0-Übergang eine Differenz von ca. 1.600 cm^{-1} besitzt, entspricht in erster Linie Schwingungen, die auf den Liganden lokalisiert sind. Die stärksten Auslenkungen erfolgen dabei an den C(4)-C(7)- bzw. C(5)-C(6)-Bindungen und den analogen Bindungen des zweiten Ligandens, die auch maßgeblich zum Strukturunterschied zwischen der S_0- und der T_1 A´-Geometrie führen (s. Absatz 3.2.4.1), und an den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen der NHC-Ringe. Alle anderen Peaks können als Obertöne der Grundschwingung charakterisiert werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Geometrien und die Anregungen energetisch niedrig liegender Zustände von (4,6-dimethyl-1,3-phenyl-κC^2)bis(1-methylimidazol-2-yliden)iridium betrachtet. Neben den Kalkulationen am Singulett-Grundzustand im Vakuum wurden Rechnungen an dem jeweils niedrigsten Singulett- und Triplett-Zustand jeder Symmetrie durchgeführt. Dabei ergab die S_1 A´-Geometrieoptimierung allerdings den 3A´, sodass nur der fast entartete Zustand zum energetisch nidrigsten angeregten Singulett-Zustand gefunden wurde. Die Ergebnisse zeigen, dass der S_1 A´´-Symmetrie besitzt, während der energetisch niedrigste Triplett A´-symmetrisch ist. Aus diesem T_1, der vom T_2 gut separiert ist, erfolgt auch die Phosphoreszenz.

Gemäß der MRSOCI-Rechnungen (s. Absatz 3.3) und des Emissionsspektrums (s. Absatz 3.4.2) emittiert dieser Komplex mit einem Emissionsmaximum von ca. 390 nm und einer Lebensdauer τ von 21,7 µs an der Grenze von violettem Licht zu Schwarzlicht bei einer relativ langen Lebensdauer. Der Übergang der Phosphoreszenz kann mit einem gemischten LC/MLCT-Charakter beschrieben werden. Mit Hilfe des Franck-Condon-Profils konnte bewiesen werden, dass die Struktur des Emissionsspektrums auf eine Schwingungsprogression und nicht auf die Beteiligung weiterer Triplett-Zustände zurückzuführen ist.

Der Lösungsmitteleinfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften von $[Ir^{Me}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$ wurde an der S_0-Geometrie betrachtet. Sowohl in Bezug auf die Geometrie als auch im Bezug auf die Molekülorbitale führt das Lösungsmittel Acetonitril nur zu minimalen Veränderungen (s. Absatz 3.1.3 und Absatz 3.2.2). Dies resultiert auch in eine kaum abweichende Struktur des Absorptionsspektrums.

Sowohl bei den Geometrieparametern als auch bei den Spektren und den dazugehörigen Übergangscharakteristika ist eine gute Übereinstimmung zu den experimentellen Daten für $[Ir^{nBu}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$ von Darmawan et al. [1] zu finden. Die wichtigsten absorbierenden Singulett-Zustände konnten in Form des Linienspektrums genauer herausgearbeitet werden. Nicht zuletzt bestätigen die Ergebnisse, dass es sich um einen kationischen Iridium-Komplex mit einem attraktiven Emissionsbereich handelt. Das lässt vermuten, dass es ähnliche Komplexe gibt, die bei hohen Wellenzahlen emittieren, sodass es sich lohnen würde, in diesem Bereich weiter zu forschen.

Aufbauend auf dieser Arbeit lassen sich noch weitere quantenchemische Studien durchführen, die zu einem tieferen Verständnis dieses kationischen Iridium-Komplexes führen. Eine Möglichkeit besteht in der Optimierung weiterer Zustände, u.a. des energetisch niedrigsten Singulett-A´-Zustands und weiterer Triplett-Zustände, die energetisch unterhalb oder in der Nähe des S_1 liegen. Auch die Berechnung von ISC-Raten zwischen den Singulett- und Triplett-Zuständen fehlt zu einem umfassenden Verständnis der Photophysik von $[Ir^{Me}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2]^+$. Zudem kann die stärkere Berücksichtigung von Umgebungseinflüssen, wie z.B. andere Lösungsmittel, Einführung von Gegenionen oder die Optimierung von angeregten Zuständen in MeCN, weitere Einblicke in die Eigenschaften des tridentaten, kationischen Iridium-Komplexes geben.

5 Literaturverzeichnis

[1] N. Darmawan, C.-H. Yang, M. Mauro, M. Raynal, S. Heun, J. Pan, H. Buchholz, P. Braunstein und L. De Cola, „Efficient Near-UV Emitters Based in Cationic Bis-Pincer Iridium(III) Carbene Complexes," *Inorg. Chem.*, Nr. 52, pp. 10756-10765, 2013.

[2] I. Sample und A. Hern, „The Guardian," 07 10 2014. [Online]. Available: http://www.theguardian.com/science/2014/oct/07/nobel-prize-physics-inventors-blue-light-emitting-diodes-isamu-akasaki-hiroshi-amano-shuji-nakam. [Zugriff am 04 03 2015].

[3] A. J. Arduengo, R. L. Harlow und M. Kline, „A Stable Crystalline Carbene," *J. Am. Chem. Soc.*, Nr. 113, pp. 361-363, 1991.

[4] T. Engel und P. Reid, Physikalische Chemie, München: Pearson Studium, 2006.

[5] C. M. Marian, „Photochemie und Photophysik auf dem Computer - Brauchen wir noch Experimente?," *Jahrbuch der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf*, 2004.

[6] M. Kasha, „Characterization of electronic transitions in complex molecules," *Disc. Farad. Soc.*, Nr. 9, pp. 14-19, 1950.

[7] R. Englman und J. Jortner, „The energy gap law for radiationless transitions in large molecules," *Mol. Phys.*, Bd. 18, Nr. 2, pp. 145-164, 1970.

[8] P. W. Atkins, Quanten - Begriffe und Konzepte für Chemiker, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1993.

[9] C. M. Marian, „Spin-orbit coupling and intersystem crossing in molecules," *WIREs Copmut Mol Sci*, Nr. 2, pp. 187-203, 2012.

[10] C. Elschenbroich, Organometallchemie 6., überarbeitete Auflage, Wiesbaden: B. G. Teubner Verlag, 2008.

[11] R. Visbal und M. C. Gimeno, „N-heterocyclic carbene metal complexes: photoluminescence and applications," *Chem. Soc. Rev.*, Nr. 43, pp. 3551-3574, 2014.

[12] B. Weber, Koordinationschemie - Grundlagen und aktuelle Trends, Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2014.

[13] N. N. Greenwood und A. Earnshaw, Chemie der Elemente, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1990.

[14] A. F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie 102., stark umgearbeitete und verbesserte Ausgabe, Berlin: Walter de Gruyter & Co., 2007.

[15] T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. Yousufuddin, R. Bau, M. E. Thompson, R. Holmes und S. R. Forrest, „Blue and Near-UV Phosphorescence from Iridium Complexes with Cyclometalated Pyrazolyl or N-Heterocyclic Carbene Ligands," *Inorg. Chem.*, Nr. 44, pp. 7992-8003, 2005.

[16] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat und R. Alsfasser, Riedel - Moderne Anorganische Chemie 4. Auflage, Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 2012.

[17] H.-W. Wanzlick und H.-J. Schönherr, „Direkt-Synthese eines Quecksilbersalz-Carben-

Komplexes,“ *Angew. Chem.*, Nr. 4, p. 154, 1968.

[18] C. Köcher und W. A. Herrmann, „N-Heterocyclische Carbene,“ *Angew. Chem.*, Nr. 109, pp. 2256-2282, 1997.

[19] W. A. Hermann, „N-Heterocyclische Carbene: ein neues Konzept in der metallorganischen Katalyse,“ *Angew. Chem.*, Nr. 114, pp. 1342-1363, 2002.

[20] L. Mercs und M. Albrecht, „Beyond catalysis: N-heterocyclic carbene complexes as components for medicinal, luminescent, and functional materials applications,“ *Chem. Soc. Rev.*, Nr. 39, pp. 1903-1912, 2010.

[21] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler und F. Glorius, „An overview on N-heterocyclic carbenes,“ *Nature*, Nr. 510, pp. 485-495, 2014.

[22] K. Majima, M. Watanabe, F. Okuda, M. Haga und L. Yang.Japan Patent JP2008266163 (A), 2008.

[23] J. Reinhold, Quantentheorie der Moleküle - Eine Einführung, 4., überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiesbaden: Springer Spektrum, 2013.

[24] P. Hohenberg und W. Kohn, „Inhomogeneous Electron Gas,“ *Phys. Rev.*, Nr. 136, pp. 964-871, 1964.

[25] D. Escudero und W. Thiel, „Assessing the density functional theory-based multireference configuration interaction (DFT/MRCI) method for transition metal complexes,“ *J. Chem. Phys.*, Nr. 140, p. 194105, 2014.

[26] S. Grimme und M. Waletzke, „A combination of Kohn-Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods,“ *J. Chem. Phys.*, Nr. 111, pp. 5645-5655, 1999.

[27] R. A. van Santen und P. Sautet, Computational Methods in Catalysis and Material Science, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2009.

[28] E. Runge und E. K. U. Gross, „Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems,“ *Phys. Rev. Lett.*, Nr. 52, pp. 997-1000, 1984.

[29] R. Van Leeuwen, „Key Concepts in Time-Dependent Density-Functional Theory,“ *Int. J. Mod. Phys.*, Bd. 15, Nr. 14, pp. 1969-2023, 2001.

[30] P. Elliott, K. Burke und F. Furche, „Exited states from time-dependent density functional theory,“ *Rev. in Comp. Chem.*, Bd. 26, pp. 91-165, 2009.

[31] A. Klamt und G. Schüürmann, „COSMO: A New Approach to Dielectric Screenung in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy an its Gradient,“ *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, Nr. 2, pp. 799-805, 1993.

[32] „TURBOMOLE Program Package for ab initio Electronic Structure Calculations USER´S MANUAL,“ TURBOMOLE Version 5.8, 2005.

[33] K. G. Dyall, „An exact separation of the spin-free and spin-dependent terms of the Dirac–Coulomb–Breit Hamiltonian,“ *J. Chem. Phys.*, Nr. 100, pp. 2118-2127, 1994.

[34] M. Kleinschmidt, C. M. Marian, M. Waletzke und S. Grimme, „Parallel multireference configuration interaction calculations om mini-β-carotenes and β-carotenes,“ *J. Chem. Phys.*, Nr. 130, p. 044708, 2009.

[35] M. Kleinschmidt, J. Tatchen und C. M. Marian, „Spin-Orbit Coupling of DFT/MRCI Wavefunctions: Methods, Test Calculations, and Application to Thiophene," *J. Comput. Chem.*, Nr. 23, pp. 824-833, 2002.

[36] B. A. Hess und C. M. Marian, „Relativistic effects in the calculation of electronic energies," in *Computational Molecular Spectroscopy*, Sussex, Wiley & Sons, 2000, pp. 169-219.

[37] C. M. Marian, „Spin-Orbit Coupling in Molecules," in *Reviews In Computational Chemistry*, Bd. 17, Wiley-VCH, 2001, pp. 99-204.

[38] M. Kleinschmidt, J. Tatchen und C. M. Marian, „SPOCK.CI: A multireference spin-orbit configuration interaction method for large molecules," *J. Chem. Phys.*, Nr. 124, p. 124101, 2006.

[39] M. Kleinschmidt, C. van Wüllen und C. M. Marian, „Intersystem-Crossing and Phosphorescence Rates in fac-IrIII(ppy)3: A Theoretical Study Involving Multi-Reference Configuration Interaction Wavefunctions," *J. Chem. Phys.*, Nr. 142, p. 094301, 2015.

[40] *Spartan´08*, Irvine, CA: Wavefunction Inc..

[41] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn und C. Kölmel, „Electronic Structure Calculations on Workstation Computer: The Program System Turbomole," *Chem. Phys. Lett.*, Bd. 162, Nr. 3, pp. 165-169, 1989.

[42] *TURBOMOLE V. 6.3.*, Karlsruhe: Turbomole GmbH, 2011.

[43] A. Schäfer, H. Horn und R. Ahlrichs, „Fully optimized contracted Gaussian basis sets fot atoms Li to Kr," *J. Chem. Phys.*, Bd. 97, Nr. 4, pp. 2571-2577, 1992.

[44] W. J. Hehre, L. Random, P. v. R. Schleyer und J. A. Pople, Ab initio Molecular Orbital Theory, New York: Wiley, 1986.

[45] P. A. Christiansen, W. C. Ermler und K. S. Pitzer, „Relativistic Effects in Chemical Systems," *Ann. Rev. Phys. Chem.*, Nr. 36, pp. 407-432, 1985.

[46] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll und H. Preuß, „Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements," *Theor Chim Acta*, Nr. 77, pp. 123-141, 1990.

[47] C. van Wüllen, „On the Use of Common Effective Core Potentials in Density Functional Calulations. I. Test Calculations on Transition-Metal Carbonyls," *Int. J. Quantum Chem.*, Nr. 58, pp. 147-152, 1996.

[48] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler und R. Ahlrichs, „Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials," *Theor. Chem. Acc.*, Nr. 97, pp. 119-124, 1997.

[49] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, „Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phs. Rev. Lett.*, Bd. 77, Nr. 18, pp. 3865-3868, 1996.

[50] C. Adamo und V. Barone, „Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model," *J. Chem. Phys.*, Bd. 110, Nr. 13, pp. 6158-6170, 1999.

[51] P. Deglmann und F. Furche, „Efficient characterization of stationary points in potential energy surfaces," *J. Chem. Phys.*, Bd. 117, Nr. 21, pp. 9534-9538, 2002.

[52] P. Deglmann, F. Furche und R. Ahlrichs, „An efficient implementation of second analytical derivates for density functional methods," *Chem. Phys. Lett.*, Nr. 362, pp. 511-518, 2002.

[53] „Jmol: An open-source Java viewer for chemical structures in 3D," www.jmol.org.

[54] D. S. Rana, D. S. Gill, M. S. Chauhan und R. Gupta, „Isentropic Compressibility Studies of Some Salts in Acetonitrile + N,N-Dimethylacetamide Mixtures at 298 K," *Z. Phys. Chem.*, Nr. 225, pp. 421-426, 2011.

[55] A. D. Becke, „A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories," *J. Chem. Phys.*, Nr. 98, pp. 1372-1377, 1993.

[56] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, „Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Phys. Rev. B*, Nr. 37, pp. 785-789, 1988.

[57] S. Grimme, *Proper - development version*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1995-2000.

[58] M. Etinski, J. Tatchen und C. M. Marian, „Time-dependent approaches for the calculation of intersystem crossing rates," *J. Chem. Phys.*, Nr. 134, p. 154105, 2011.

[59] F. Zhang, D. Ma, L. Duan, J. Qiao, G. Dong, L. Wang und Y. Qiu, „Synthesis, Characterization, and Photophysical and Electroluminescent Properties of Blue-Emitting Cationic Iridium(III) Complexes Bearing Nonconjugated Ligands," *Inorg. Chem.*, Nr. 53, pp. 6595-6606, 2014.

[60] C.-H. Yang, J. Beltran, V. Lemaur, J. Cornil, D. Hartmann, W. Sarfert, R. Fröhlich, C. Bizzarri und L. De Cola, „Iridium Metal Complexes Containing N-Heterocyclic Carbene Ligands for Blue-Light-Emitting Electrochemical Cells," *Inorg. Chem.*, Nr. 49, pp. 9891-9901, 2010.

[61] T. Mizokawa, „Jahn-Teller effects in transition-metal compounds with small charge-transfer energy," *J. Phys.: Conf. Ser.*, Nr. 428, 2013.

[62] H. A. Jahn und E. Teller, „Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy," *Proc. R. Soc. Lond. A*, Nr. 161, pp. 220-235, 1937.

[63] D. Opalka, M. Segado, L. V. Poluyanov und W. Domcke, „Relativistic Jahn-Teller effect in tetrahedral systems," *Phys. Rev. A*, Nr. 81, p. 042501, 2010.

[64] H. Haken und H. C. Wolf, Molekülphysik und Quantenchemie, 5. Auflage, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.

[65] E. Riedel und C. Janiak, Anorganische Chemie, Berlin: De Gruyter, 2011.

[66] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner und G. Rayner-Canham, Allgemeine und Anorganische Chemie, München: Elsevier Verlag, 2004.

6 A Anhang Abbildungen

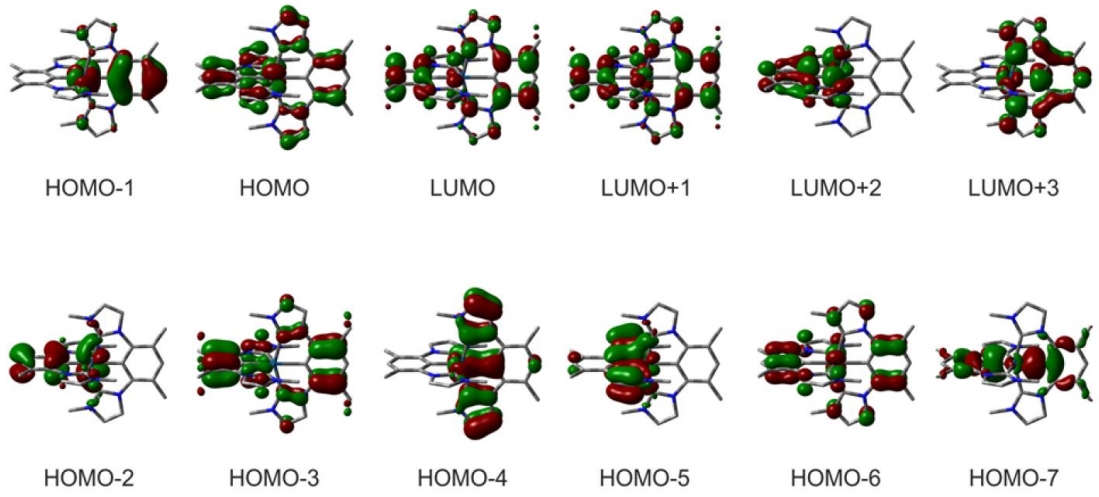


Abbildung 18: Molekülorbitale des Grundzustands [1]

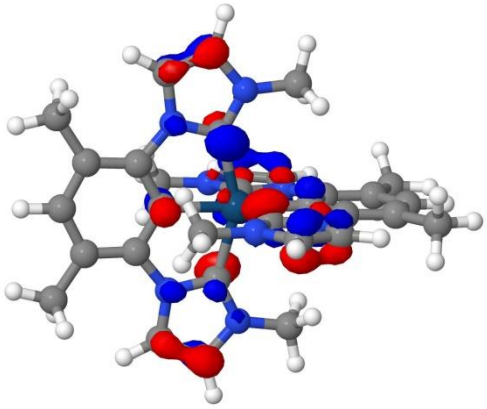


Abbildung 19: HOMO-5 der Geometrieoptimierung in der S_0-Geometrie im Vakuum

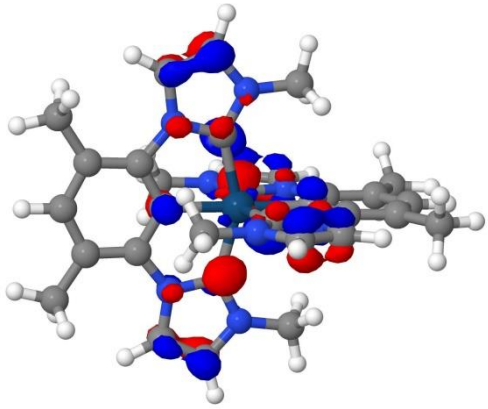


Abbildung 20: HOMO-4 Geometrieoptimierung in der S_0-Geometrie im Vakuum

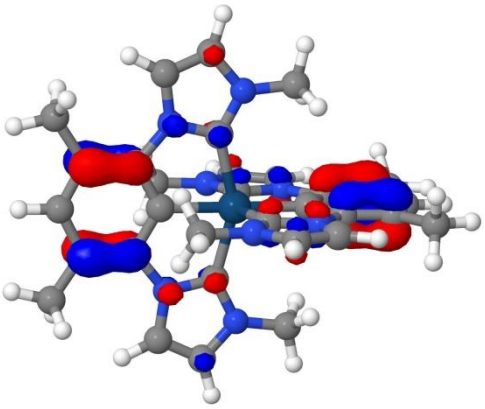


Abbildung 21: HOMO-3 der Geometrieoptimierung in der S_0-Geometrie im Vakuum

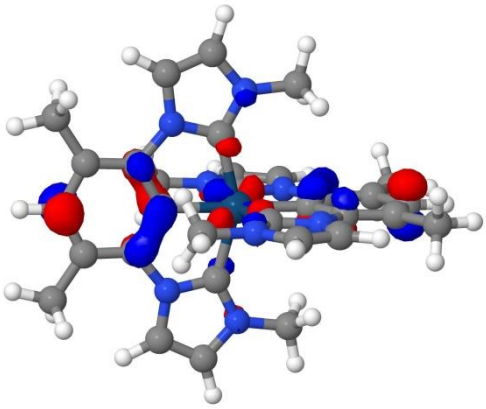


Abbildung 22: HOMO-2 der Geometrieoptimierung in der S_0-Geometrie im Vakuum

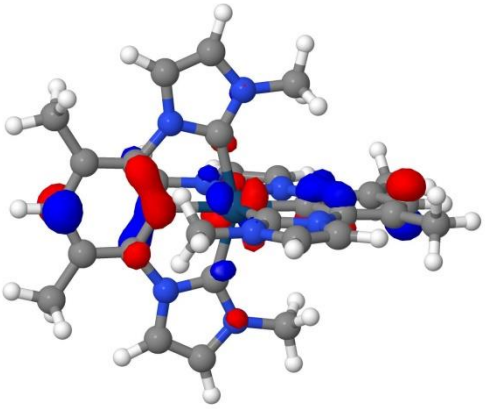


Abbildung 23: HOMO-1 der Geometrieoptimierung in der S_0-Geometrie im Vakuum

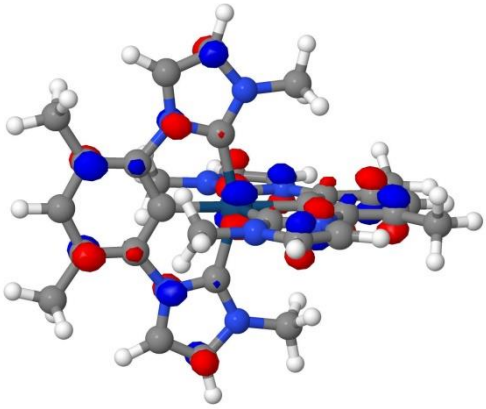


Abbildung 24: HOMO der Geometrieoptimierung in der S_0-Geometrie im Vakuum

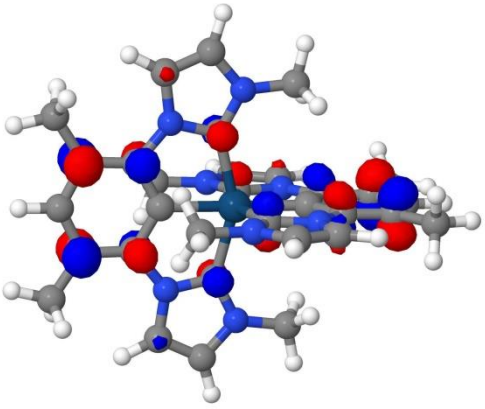


Abbildung 25: LUMO der Geometrieoptimierung in der S_0-Geometrie im Vakuum

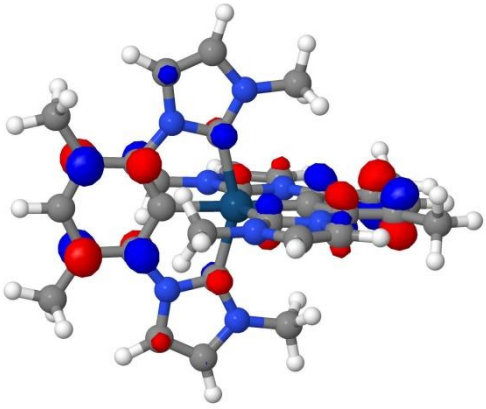


Abbildung 26: LUMO+1 der Geometrieoptimierung in der S_0-Geometrie im Vakuum

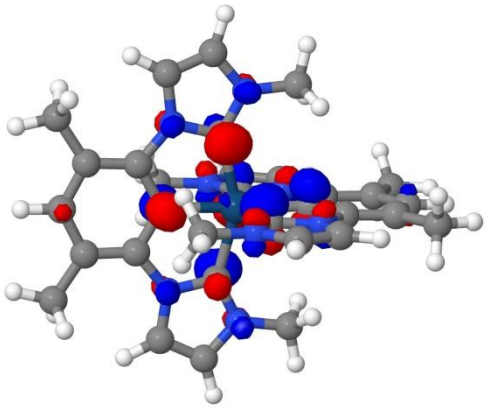


Abbildung 27: LUMO+2 der Geometrieoptimierung in der S_0-Geometrie im Vakuum

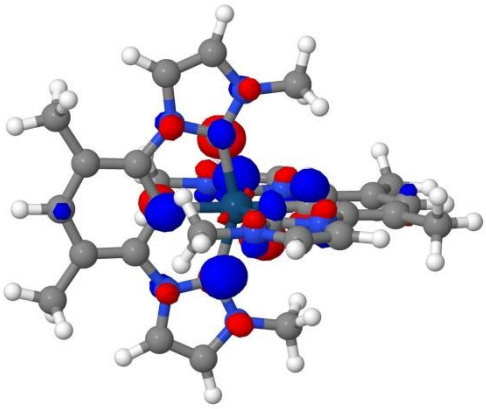


Abbildung 28: LUMO+3 der Geometrieoptimierung in der S_0-Geometrie im Vakuum

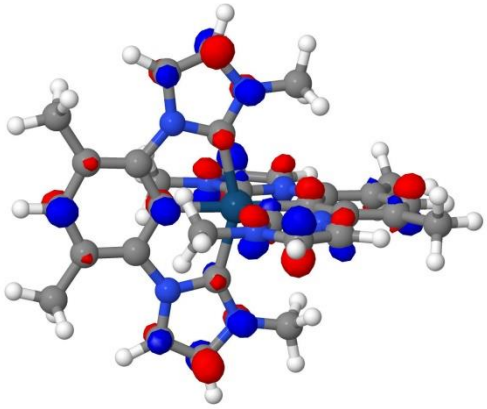


Abbildung 29: LUMO+4 der Geometrieoptimierung in der S_0-Geometrie im Vakuum

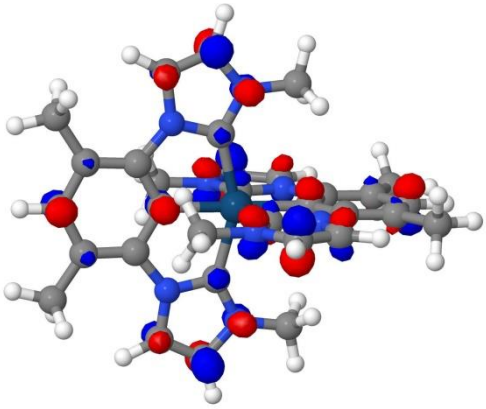


Abbildung 30: LUMO+5 der Geometrieoptimierung in der S_0-Geometrie im Vakuum

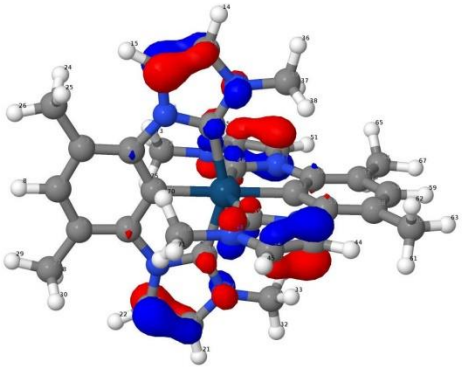


Abbildung 31: HOMO-8 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

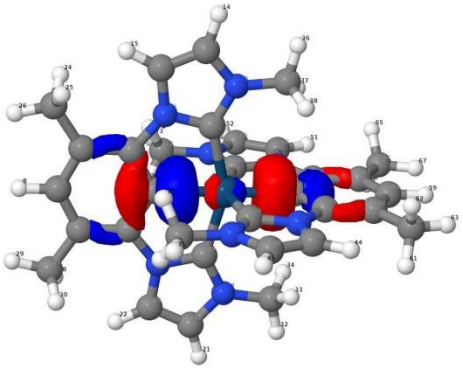


Abbildung 32: HOMO-7 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

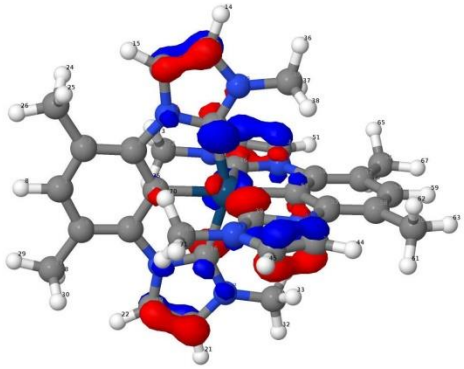


Abbildung 33: HOMO-6 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

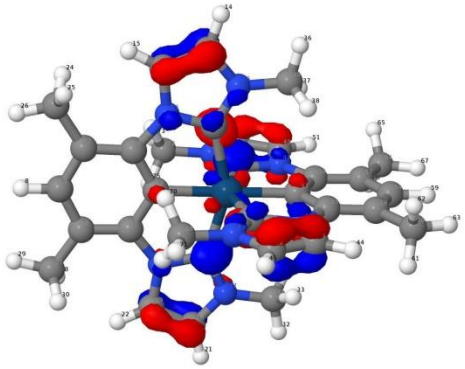


Abbildung 34: HOMO-5 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

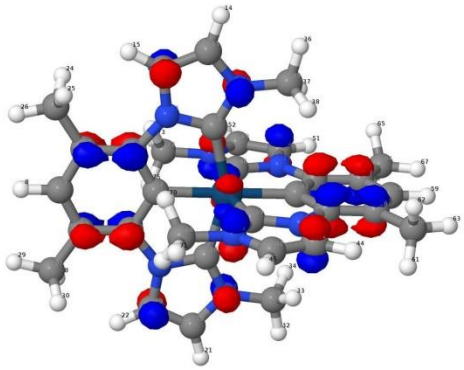


Abbildung 35: HOMO-4 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

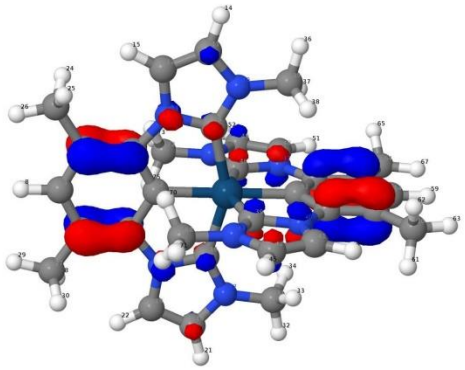


Abbildung 36: HOMO-3 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

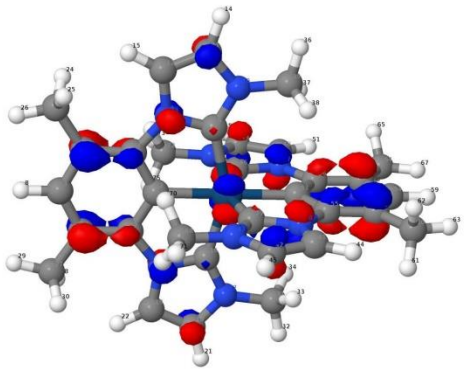


Abbildung 37: HOMO-2 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

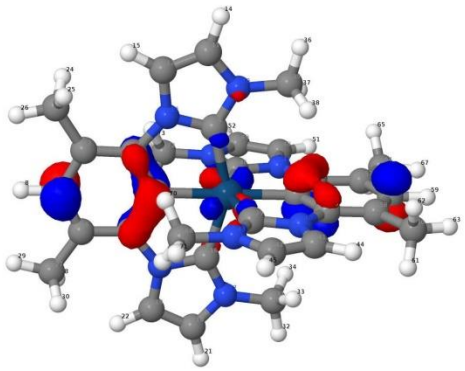


Abbildung 38: HOMO-1 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

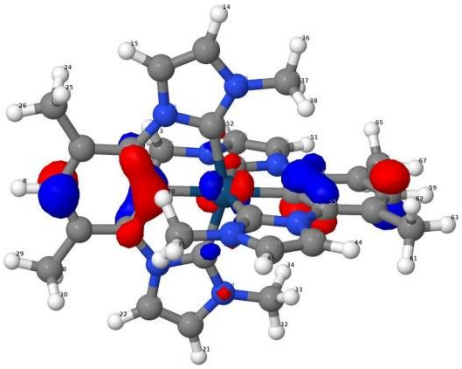


Abbildung 39: HOMO der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

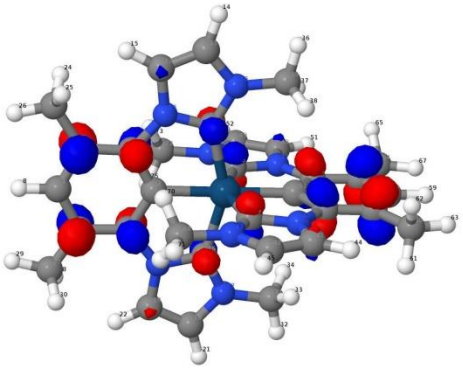


Abbildung 40: LUMO der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

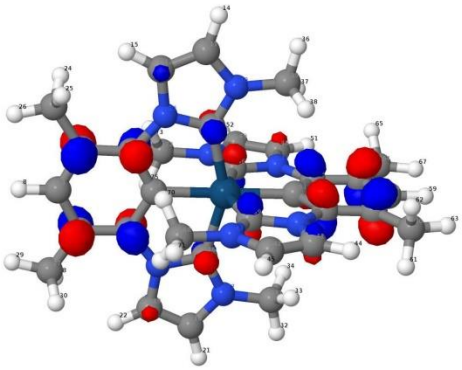


Abbildung 41: LUMO+1 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

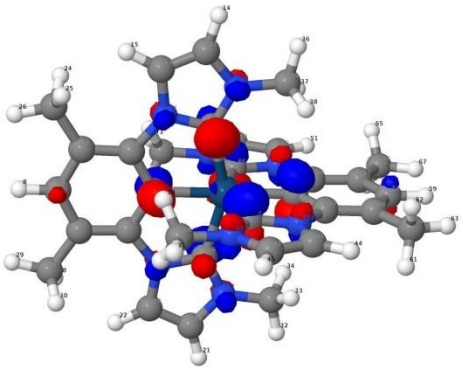


Abbildung 42: LUMO+2 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

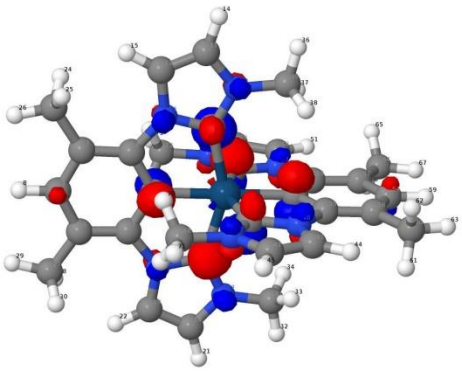


Abbildung 43: LUMO+3 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

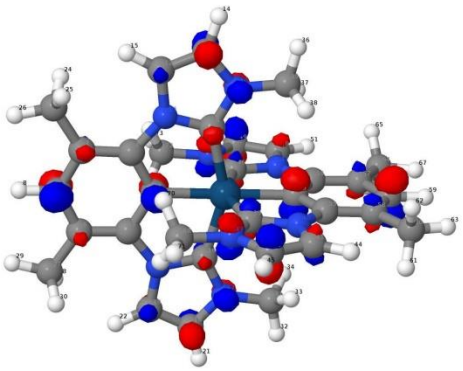


Abbildung 44: LUMO+4 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

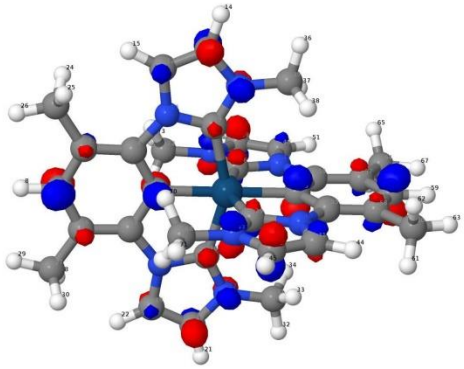


Abbildung 45: LUMO+5 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

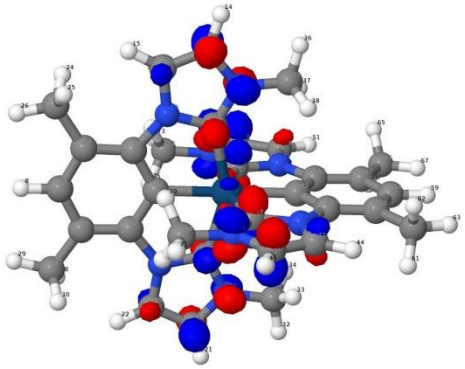


Abbildung 46: LUMO+6 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

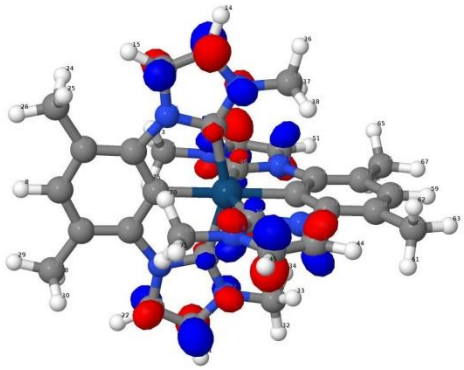


Abbildung 47: LUMO+7 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

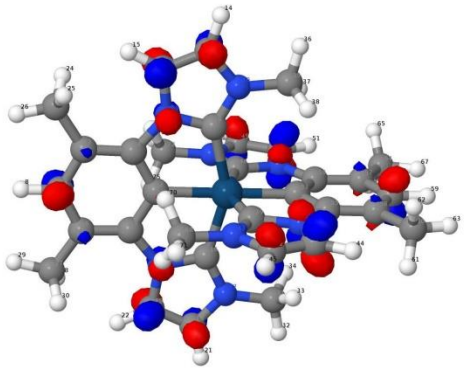


Abbildung 48: LUMO+8 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

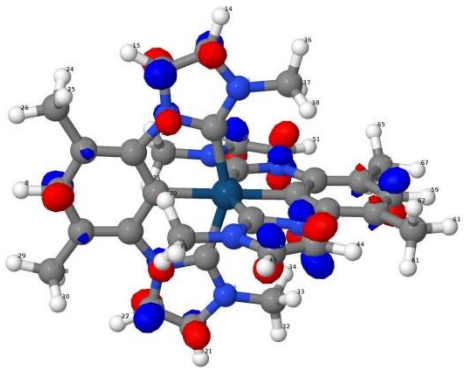


Abbildung 49: LUMO+9 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

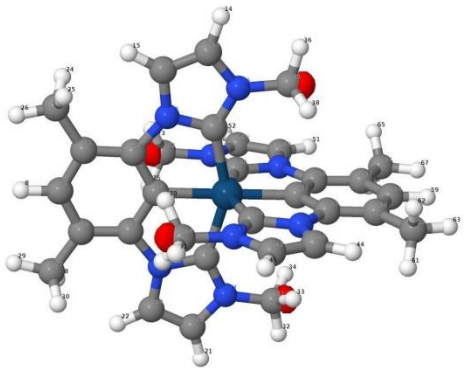


Abbildung 50: LUMO+10 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

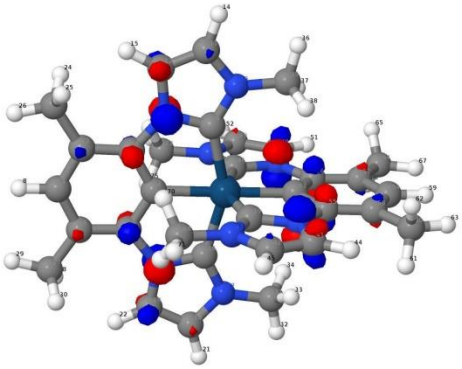


Abbildung 51: LUMO+11 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

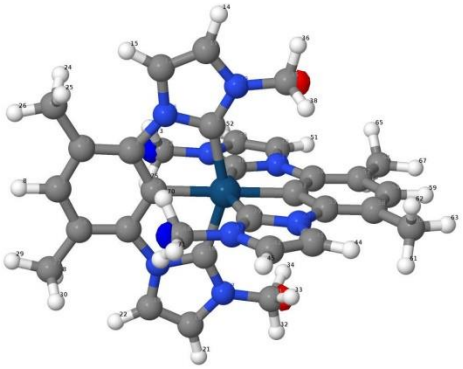


Abbildung 52: LUMO+12 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

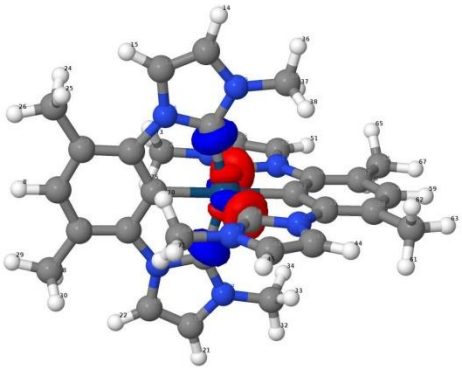


Abbildung 53: LUMO+13 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

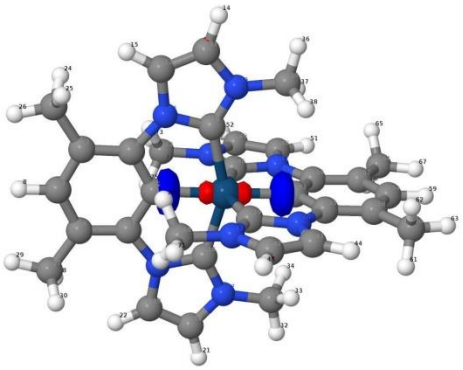


Abbildung 54: LUMO+14 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

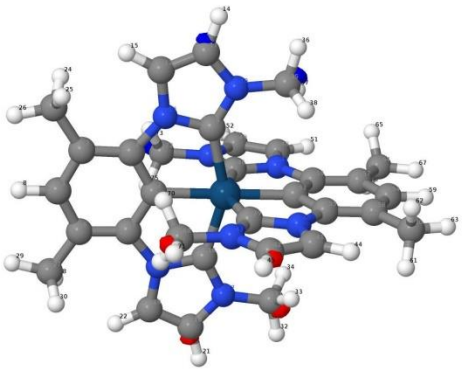


Abbildung 55: LUMO+15 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

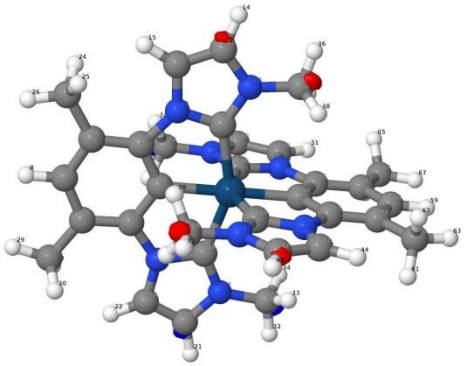


Abbildung 56: LUMO+16 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

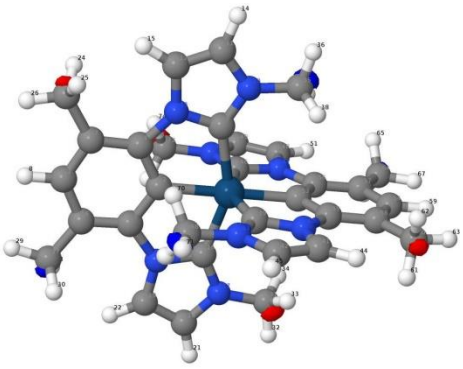


Abbildung 57: LUMO+17 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

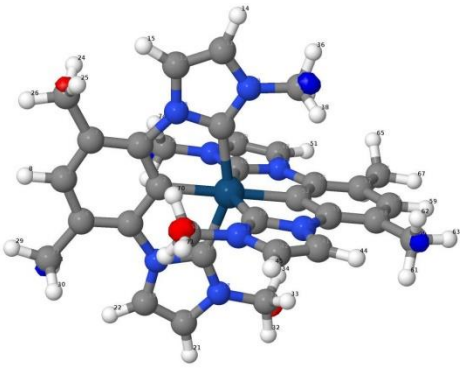


Abbildung 58: LUMO+18 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

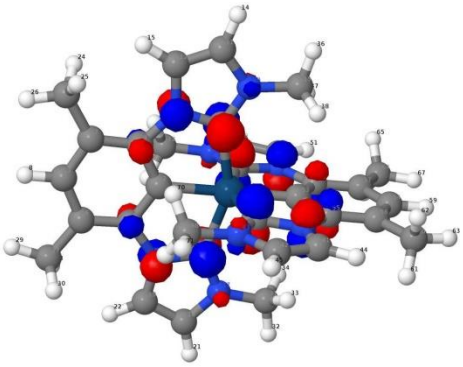


Abbildung 59: LUMO+19 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

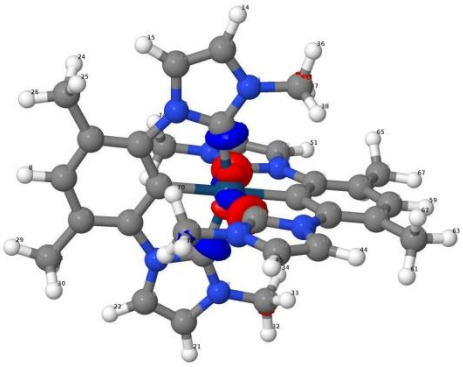


Abbildung 60: LUMO+20 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie im Vakuum

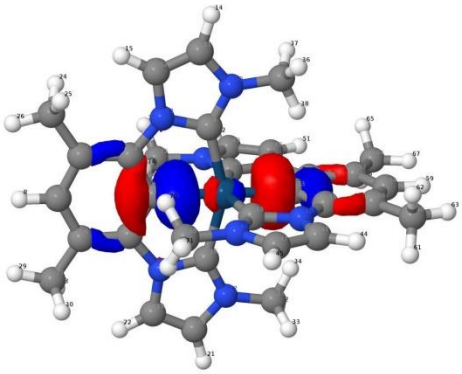


Abbildung 61: HOMO-7 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

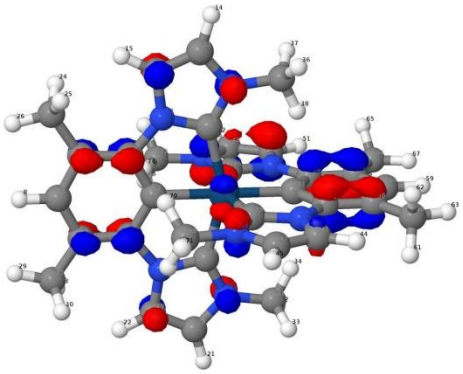


Abbildung 62: HOMO-6 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

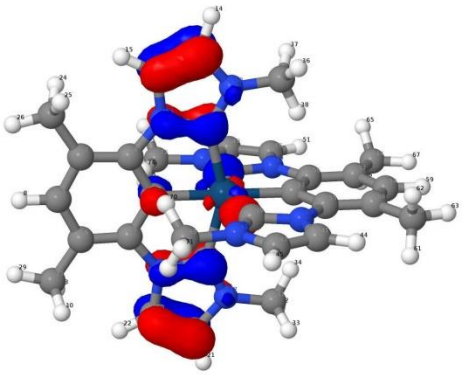


Abbildung 63: HOMO-5 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

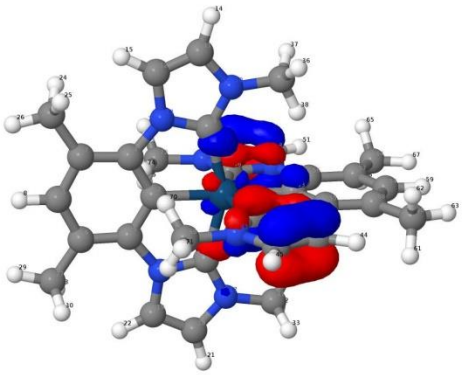


Abbildung 64: HOMO-4 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

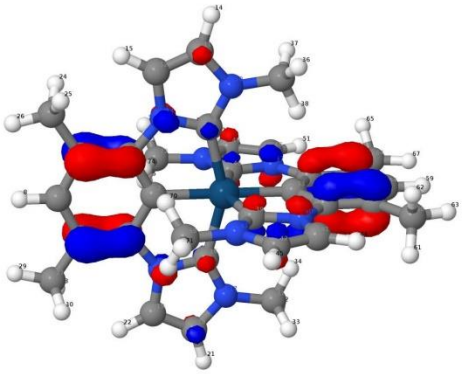


Abbildung 65: HOMO-3 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

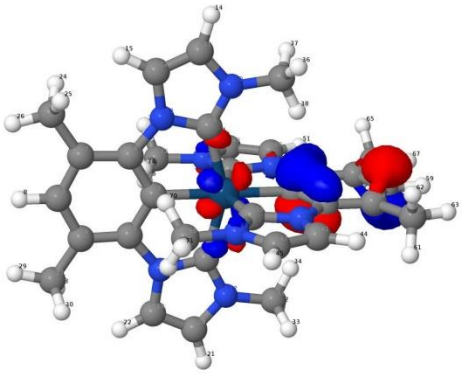


Abbildung 66: HOMO-2 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

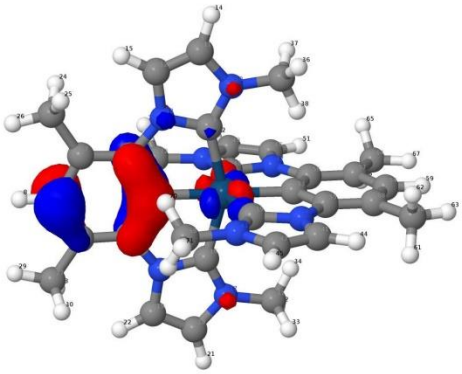


Abbildung 67: HOMO-1 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

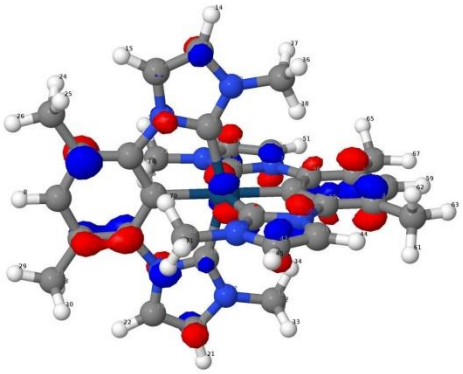


Abbildung 68: HOMO der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

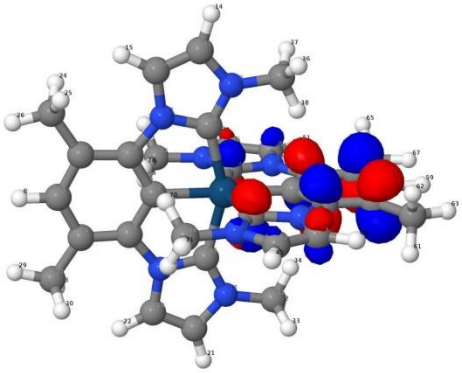


Abbildung 69: LUMO der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

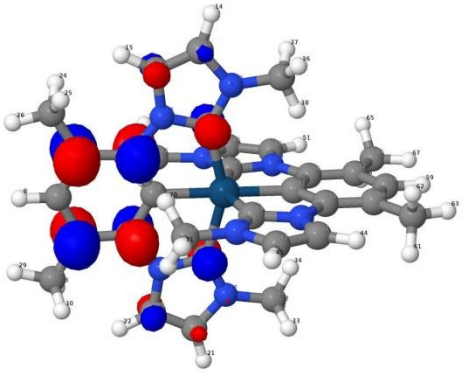


Abbildung 70: LUMO+1 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

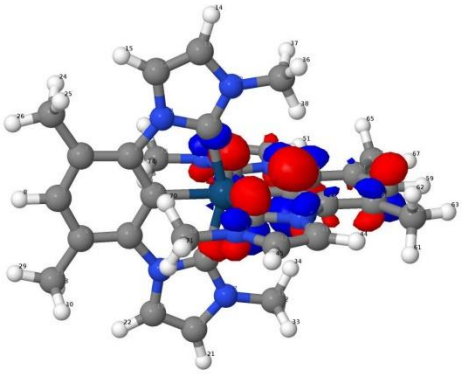


Abbildung 71: LUMO+2 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

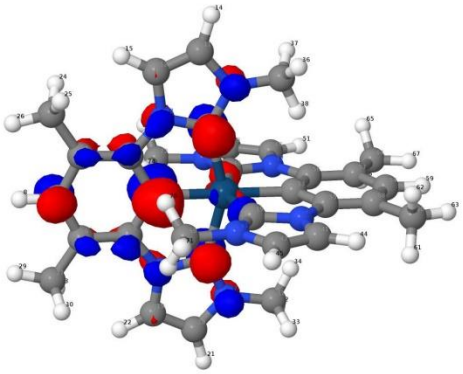


Abbildung 72: LUMO+3 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

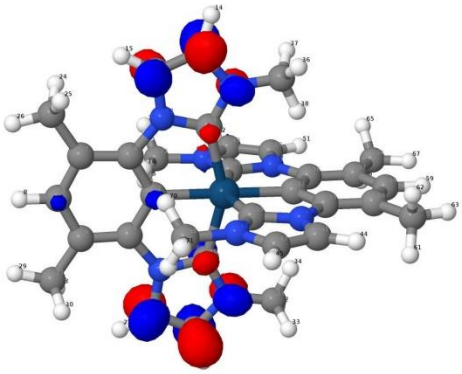


Abbildung 73: LUMO+4 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

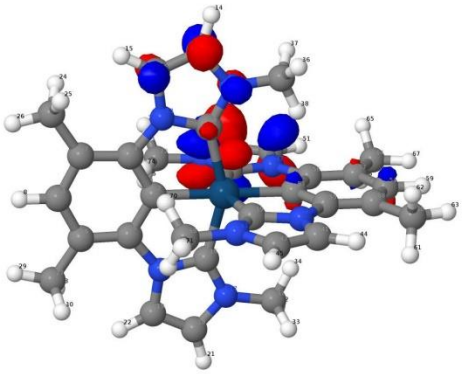


Abbildung 74: LUMO+5 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

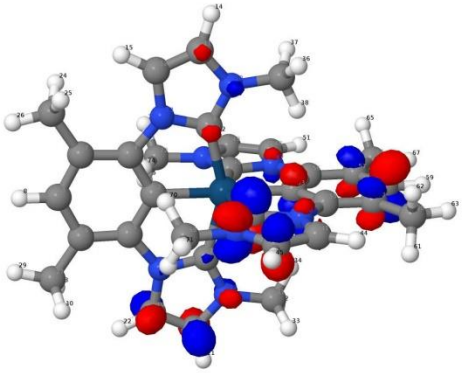


Abbildung 75: LUMO+6 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

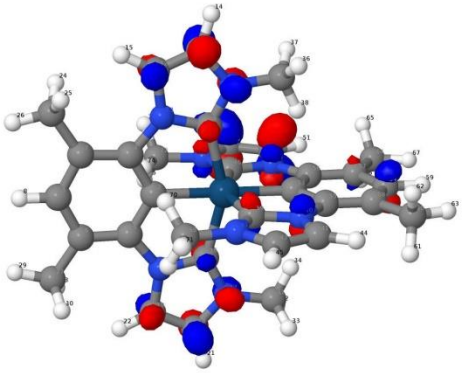


Abbildung 76: LUMO+7 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

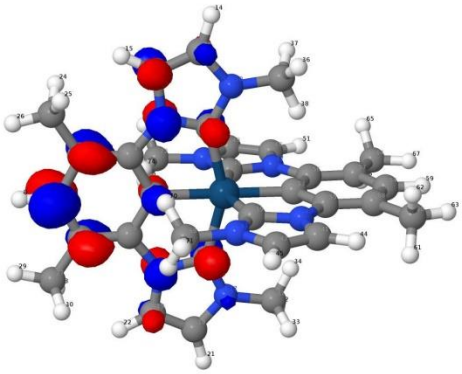


Abbildung 77: LUMO+8 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

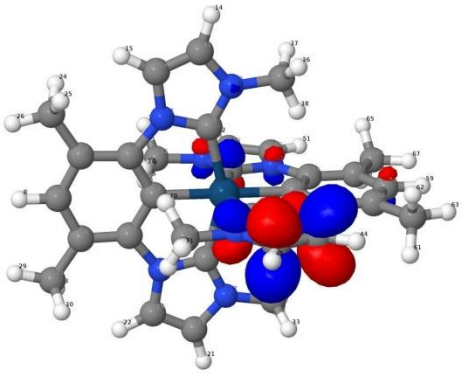


Abbildung 78: LUMO+9 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

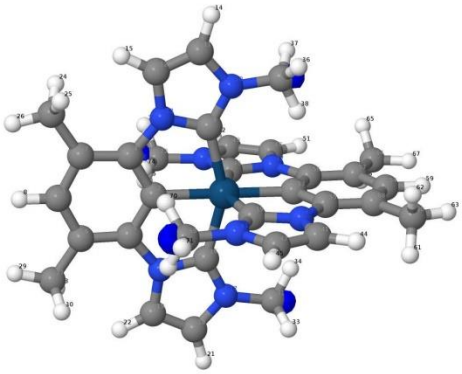


Abbildung 79: LUMO+10 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

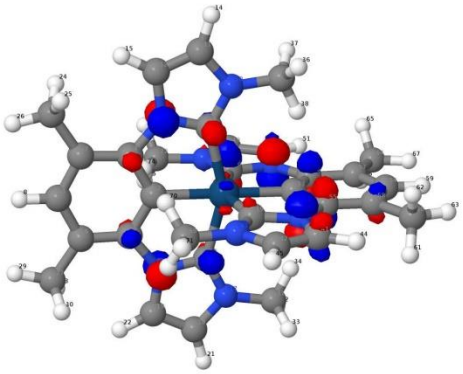


Abbildung 80: LUMO+11 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

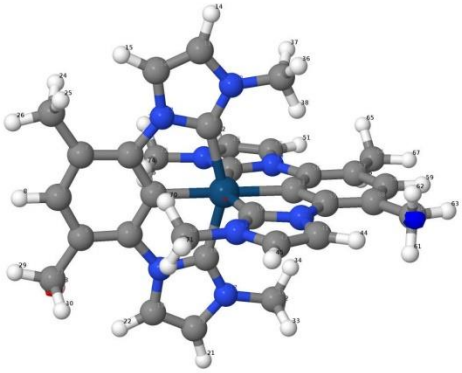


Abbildung 81: LUMO+12 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

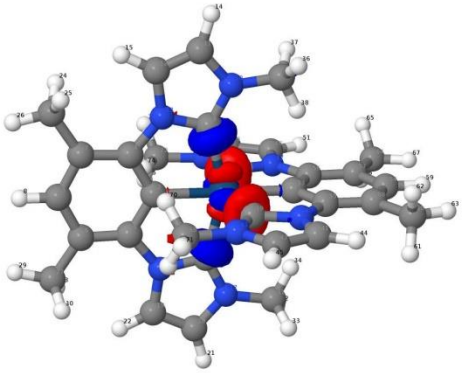


Abbildung 82: LUMO+13 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

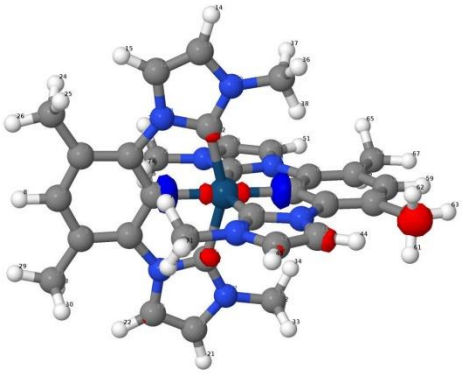


Abbildung 83: LUMO+14 der MRCI-Rechnung in der S_0-Geometrie in MeCN

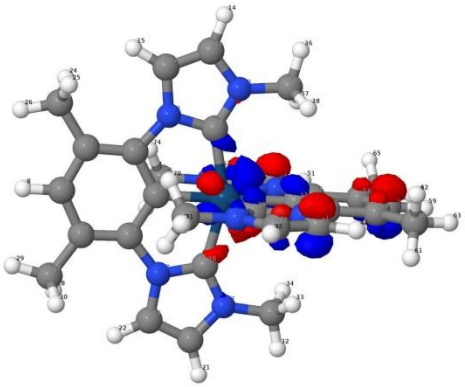


Abbildung 84: HOMO-10 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

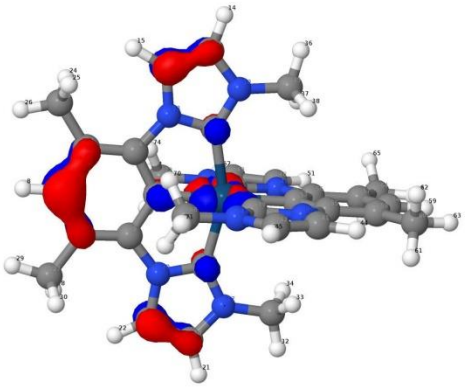


Abbildung 85: HOMO-9 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

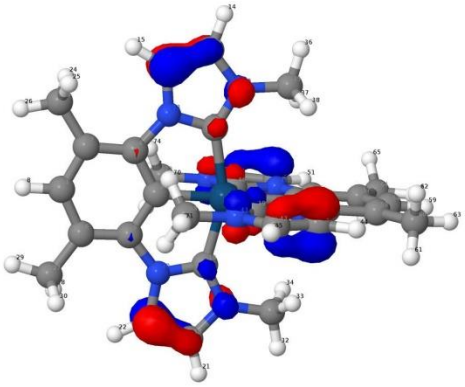


Abbildung 86: HOMO-8 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

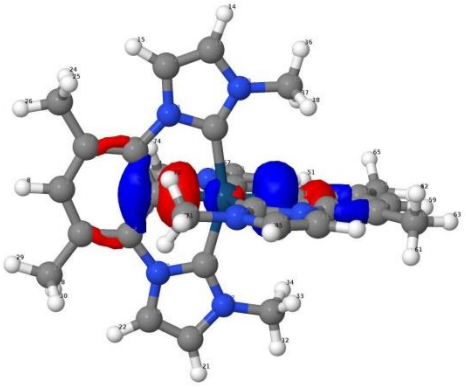


Abbildung 87: HOMO-7 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

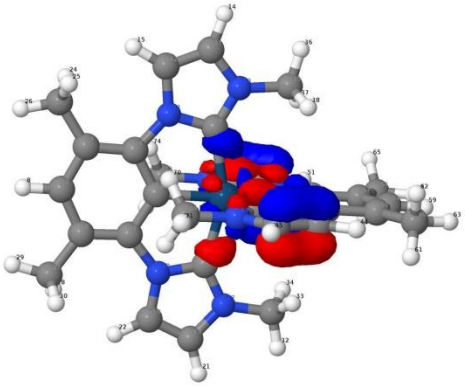


Abbildung 88: HOMO-6 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

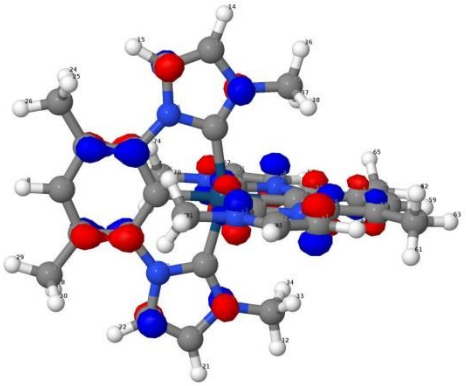


Abbildung 89: HOMO-5 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

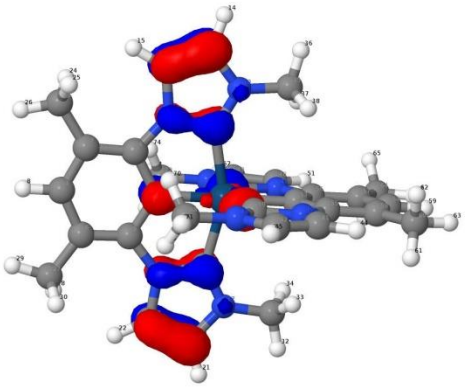


Abbildung 90: HOMO-4 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

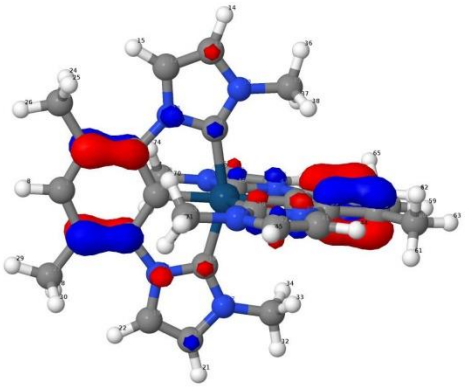


Abbildung 91: HOMO-3 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

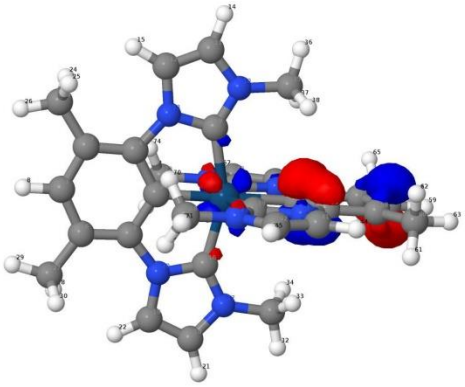


Abbildung 92: HOMO-2 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

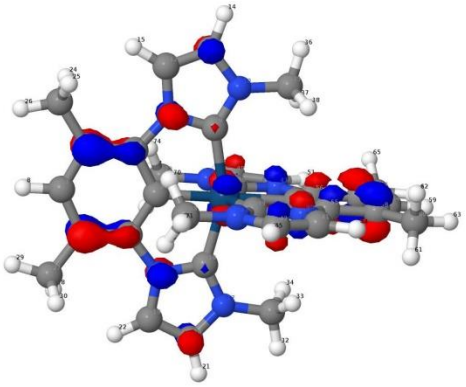


Abbildung 93: HOMO-1 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

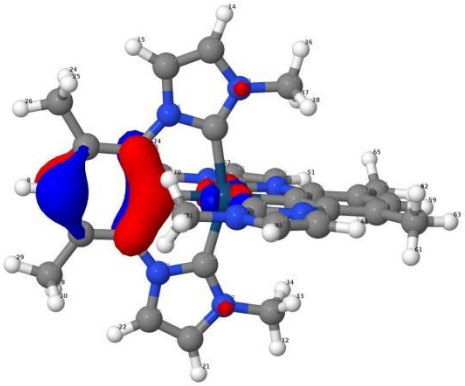


Abbildung 94: HOMO in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

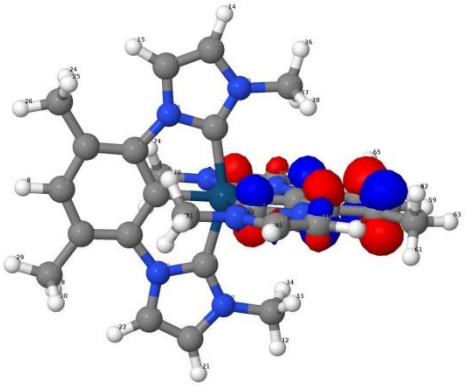


Abbildung 95: LUMO in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

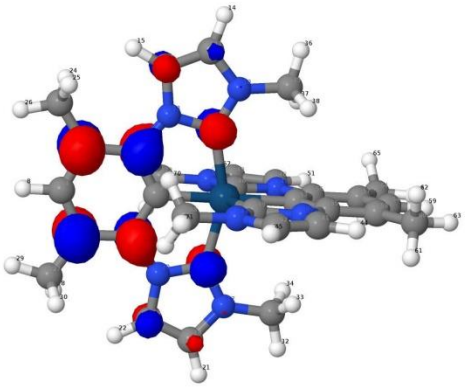


Abbildung 96: LUMO+1 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

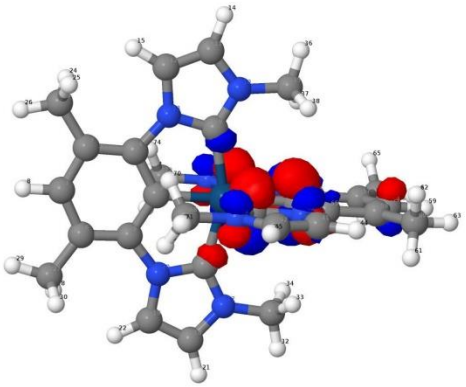


Abbildung 97: LUMO+2 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

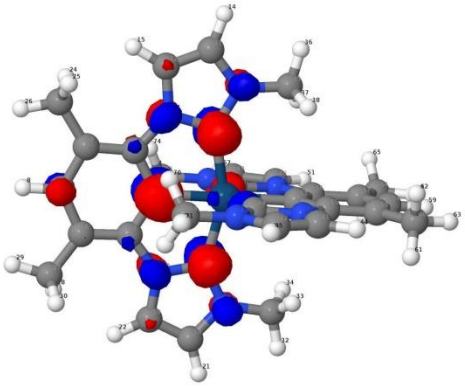


Abbildung 98: LUMO+3 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

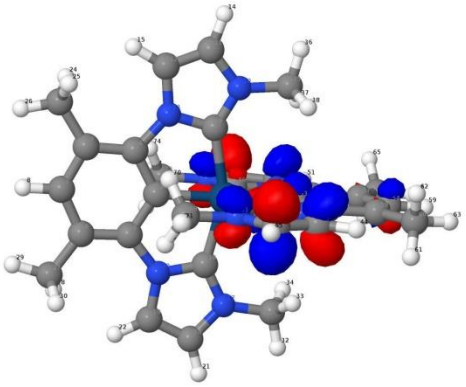


Abbildung 99: LUMO+4 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

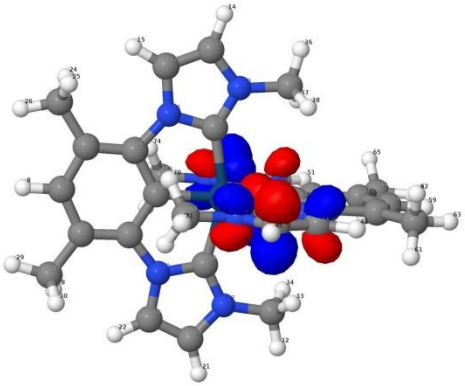


Abbildung 100: LUMO+5 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

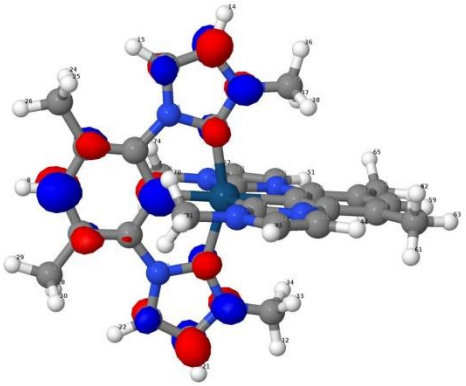


Abbildung 101: LUMO+6 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

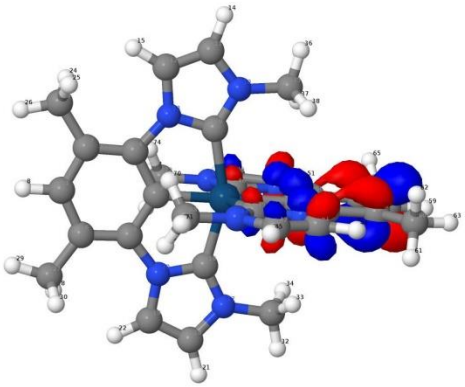


Abbildung 102: LUMO+7 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

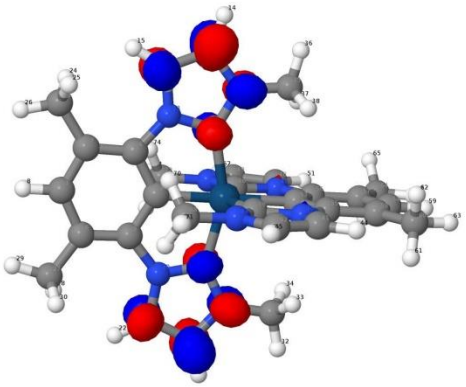


Abbildung 103: LUMO+8 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

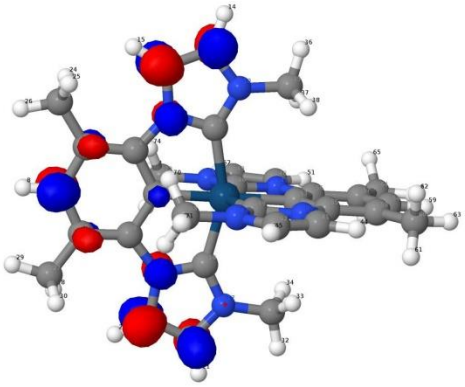


Abbildung 104: LUMO+9 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

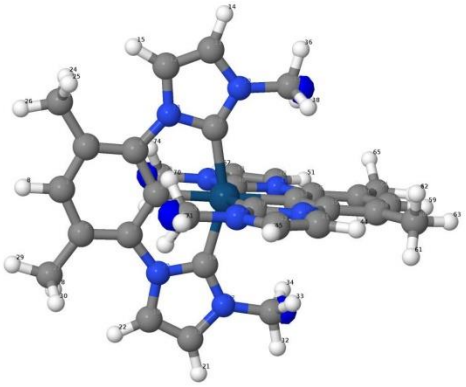


Abbildung 105: LUMO+10 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

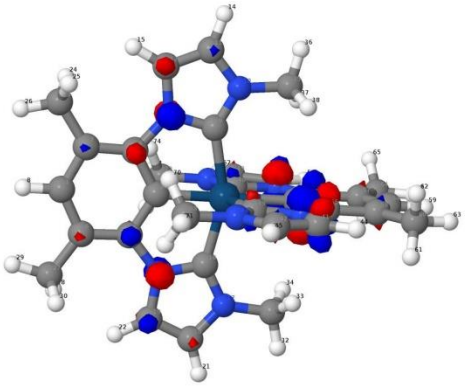


Abbildung 106: LUMO+11 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

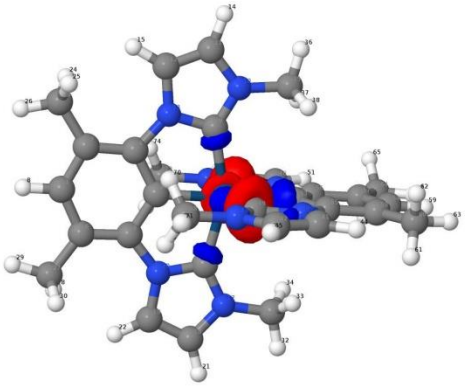


Abbildung 107: LUMO+12 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

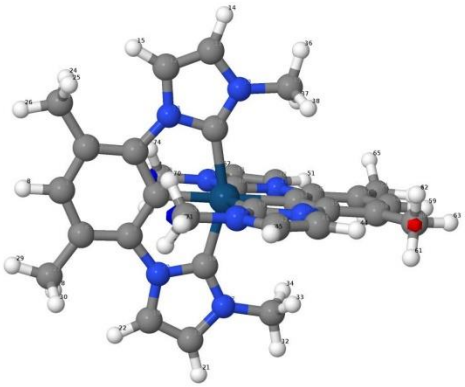


Abbildung 108: LUMO+13 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

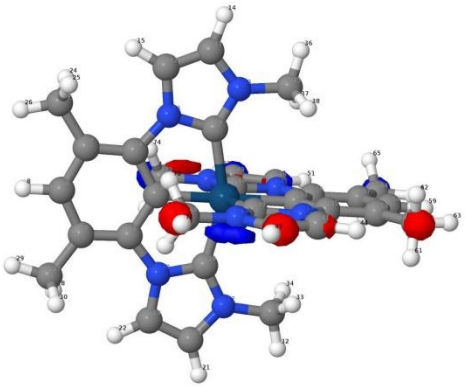


Abbildung 109: LUMO+14 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

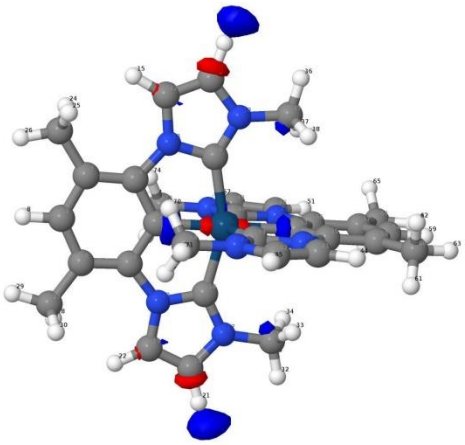


Abbildung 110: LUMO+15 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

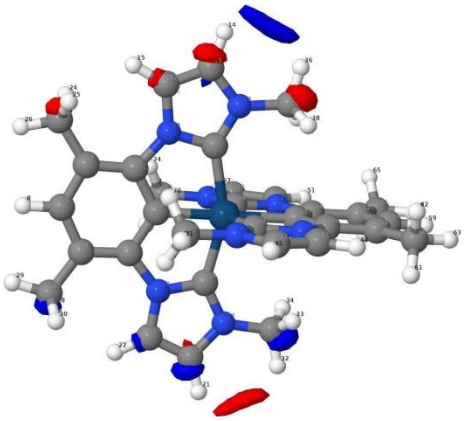


Abbildung 111: LUMO+16 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

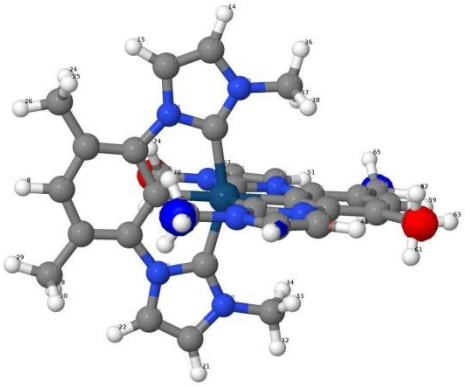


Abbildung 112: LUMO+17 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

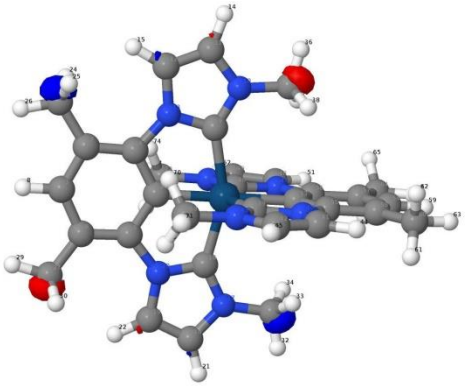


Abbildung 113: LUMO+18 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

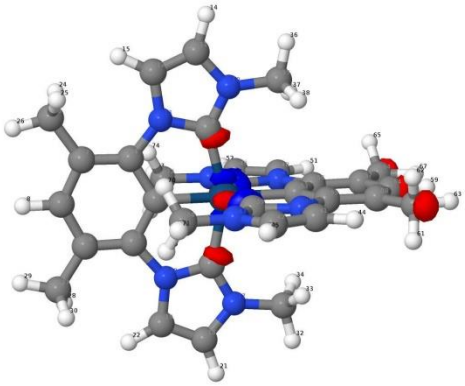


Abbildung 114: LUMO+19 in der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

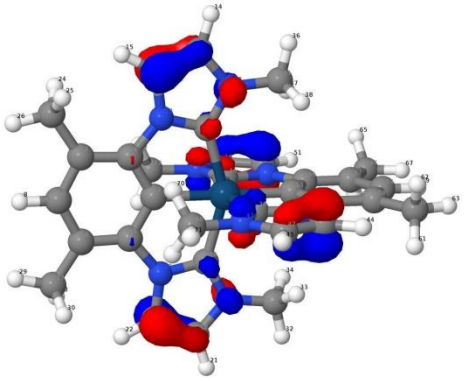


Abbildung 115: HOMO-8 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

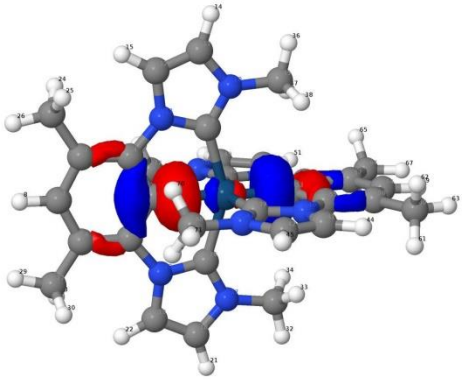


Abbildung 116: HOMO-7 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

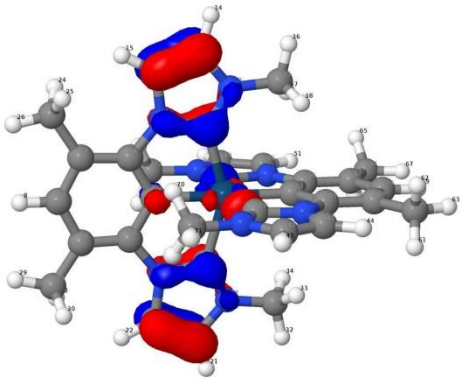


Abbildung 117: HOMO-6 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

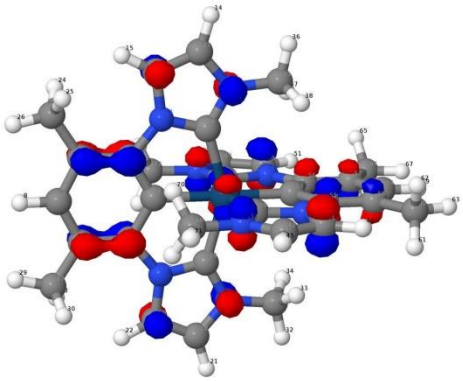


Abbildung 118: HOMO-5 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

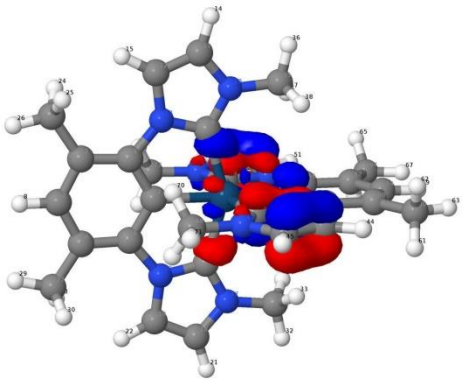


Abbildung 119: HOMO-4 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

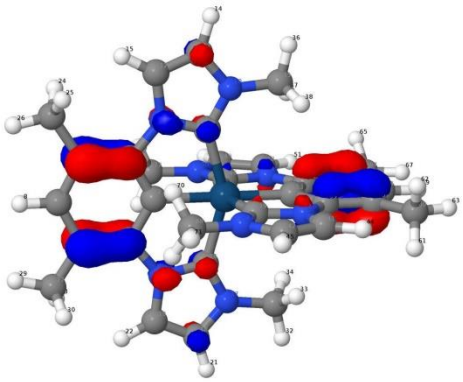


Abbildung 120: HOMO-3 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

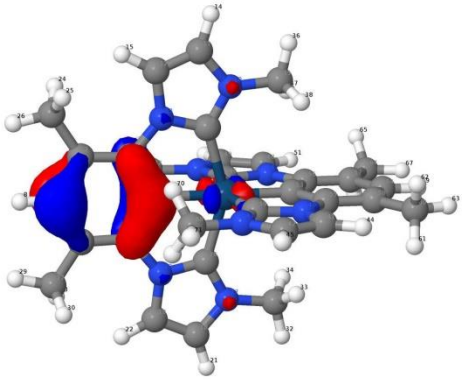


Abbildung 121: HOMO-2 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

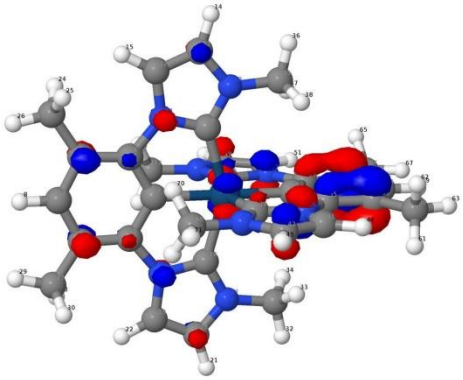


Abbildung 122: HOMO-1 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

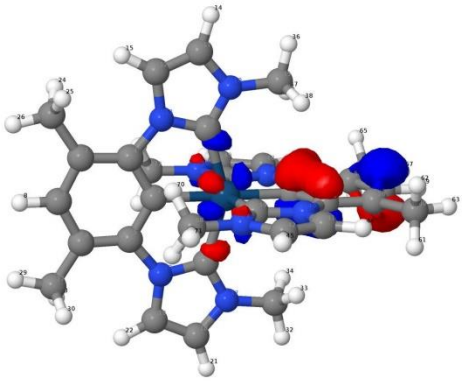


Abbildung 123: HOMO in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

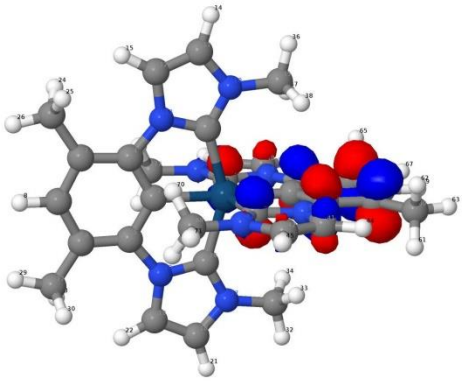


Abbildung 124: LUMO in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

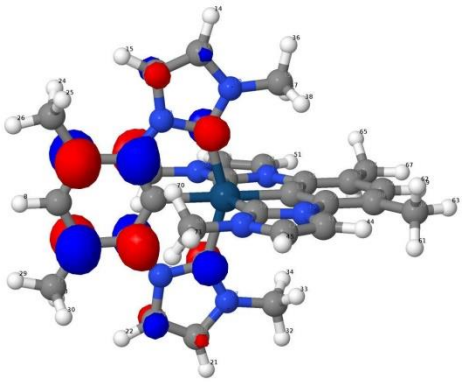


Abbildung 125: LUMO+1 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

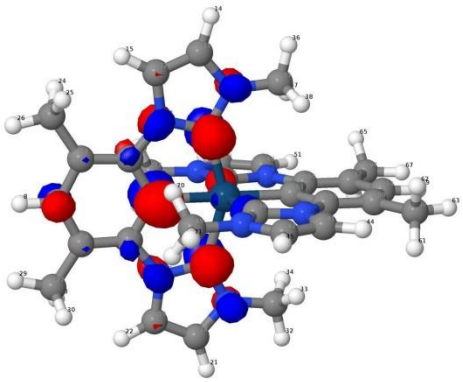


Abbildung 126: LUMO+2 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

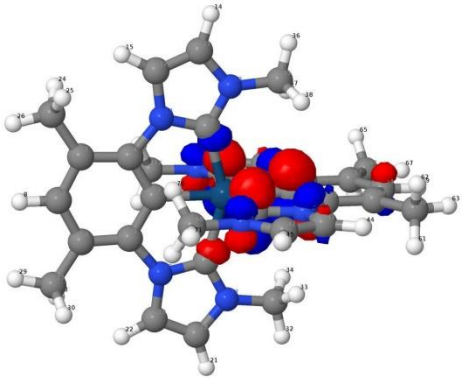


Abbildung 127: LUMO+3 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

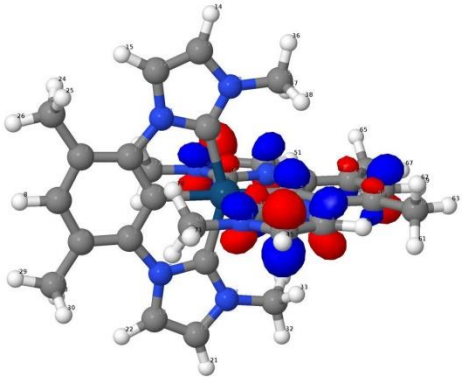


Abbildung 128: LUMO+4 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

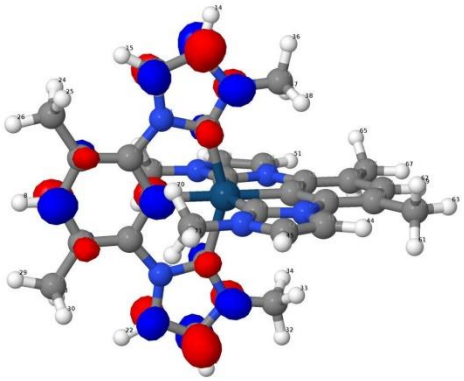


Abbildung 129: LUMO+5 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

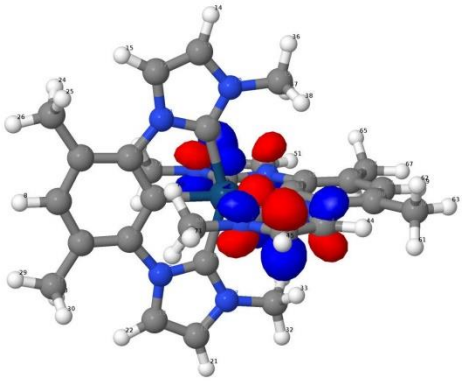


Abbildung 130: LUMO+6 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

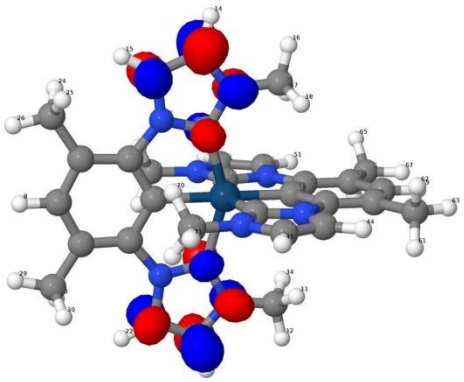


Abbildung 131: LUMO+7 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

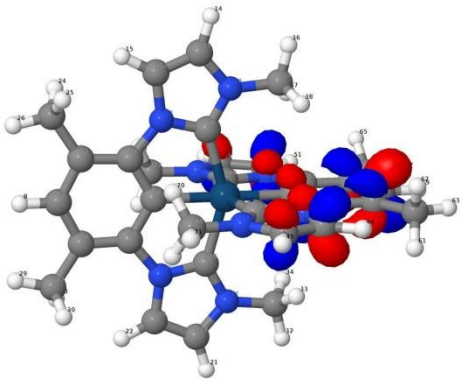


Abbildung 132: LUMO+8 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

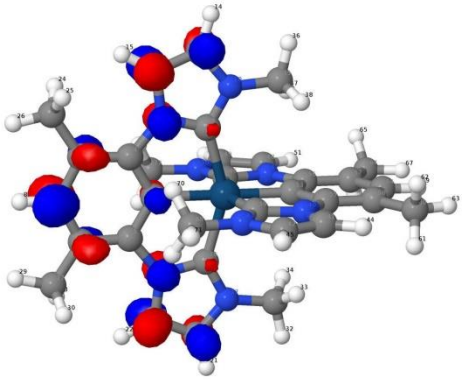


Abbildung 133: LUMO+9 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

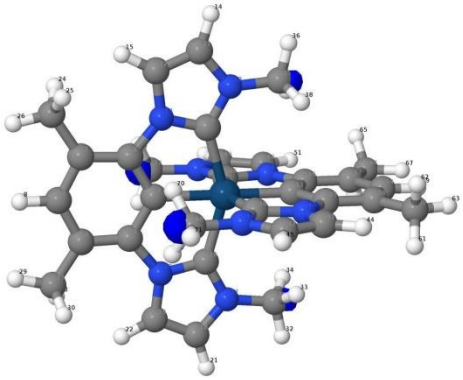


Abbildung 134: LUMO+10 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

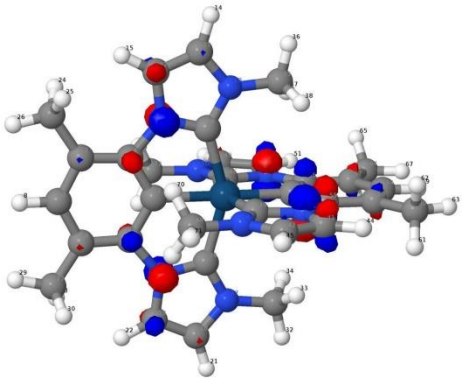


Abbildung 135: LUMO+11 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

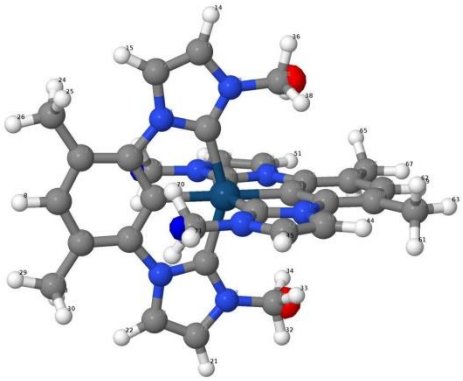


Abbildung 136: LUMO+12 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

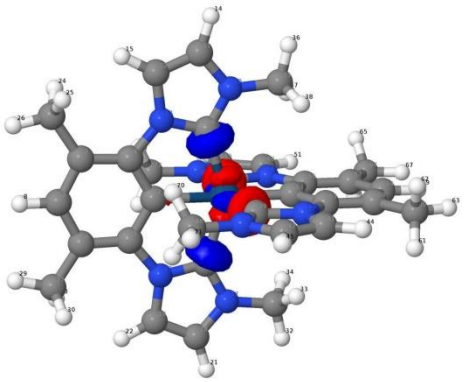


Abbildung 137: LUMO+13 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

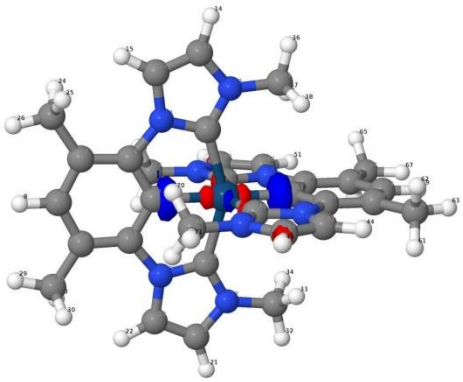


Abbildung 138: LUMO+14 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

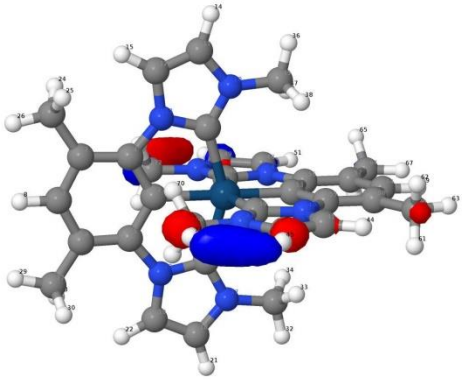


Abbildung 139: LUMO+15 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

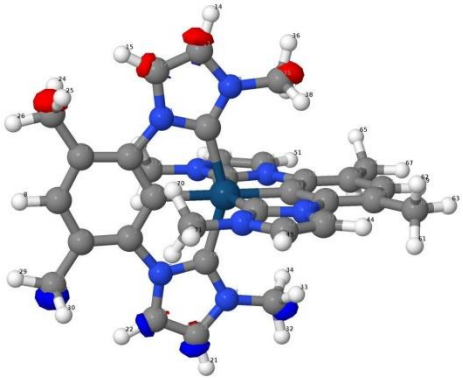


Abbildung 140: LUMO+16 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

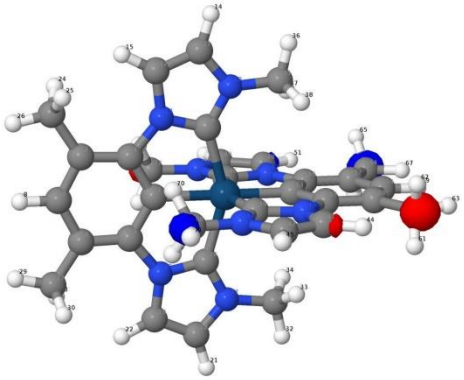


Abbildung 141: LUMO+17 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

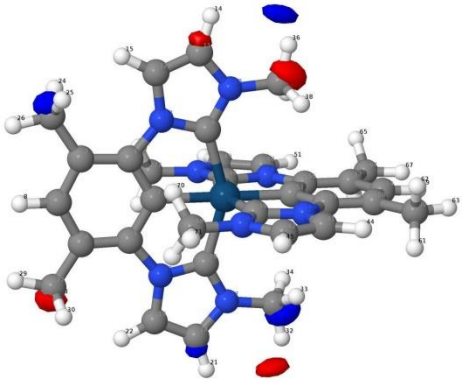


Abbildung 142: LUMO+18 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

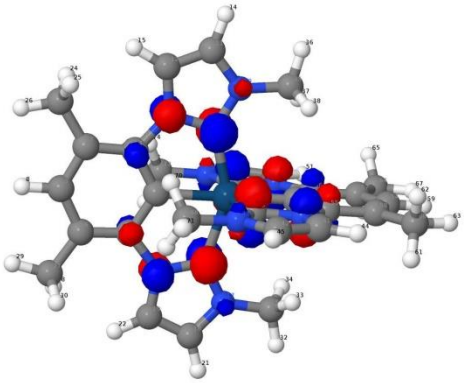


Abbildung 143: LUMO+19 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

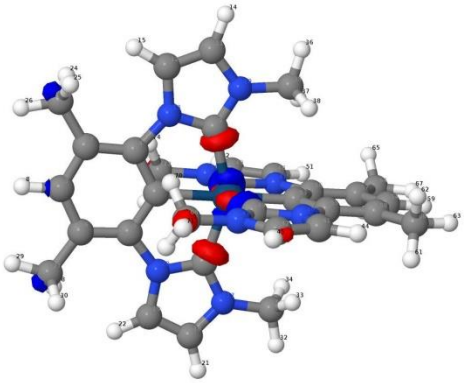


Abbildung 144: LUMO+20 in der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

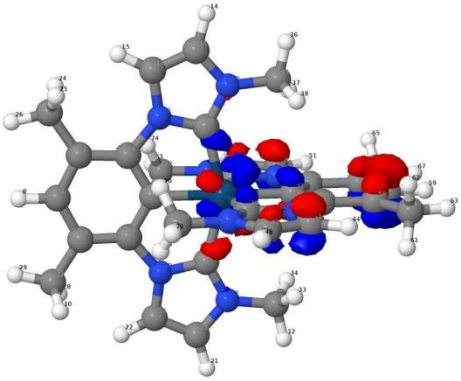


Abbildung 145: HOMO-9 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

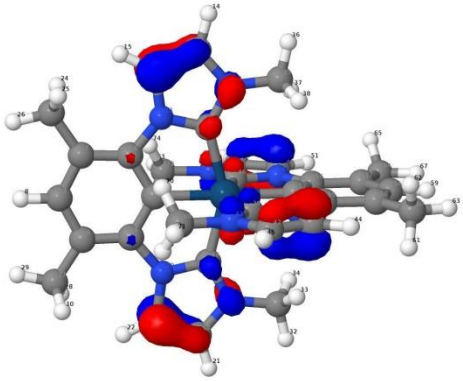


Abbildung 146: HOMO-8 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

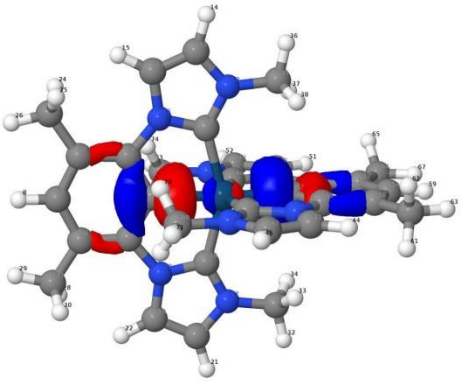


Abbildung 147: HOMO-7 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

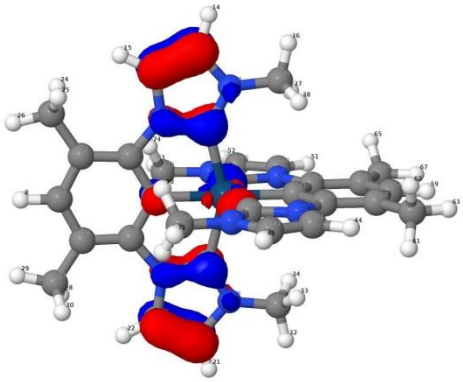


Abbildung 148: HOMO-6 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

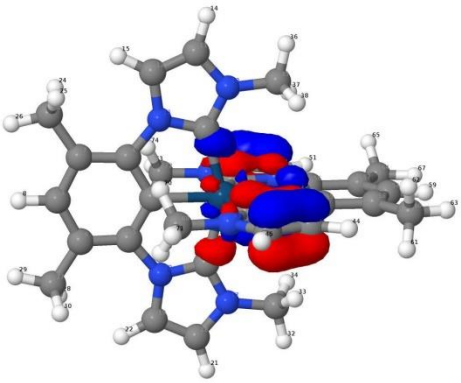


Abbildung 149: HOMO-5 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

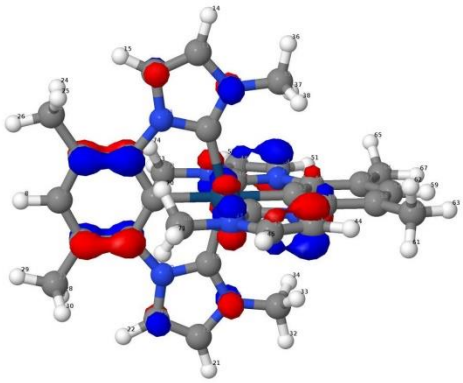


Abbildung 150: HOMO-4 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

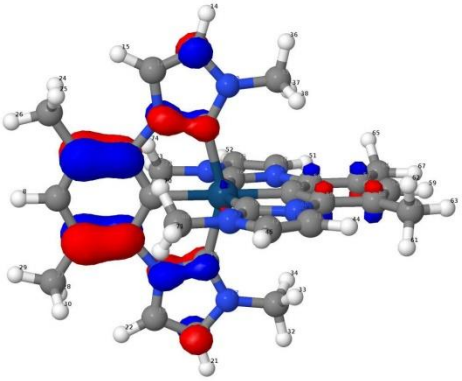


Abbildung 151: HOMO-3 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

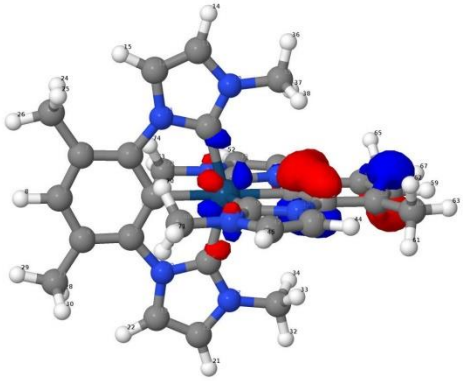


Abbildung 152: HOMO-2 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

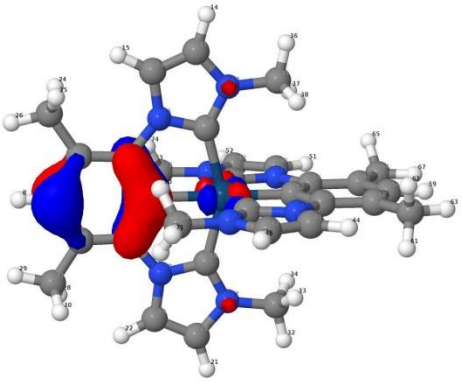


Abbildung 153: HOMO-1 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

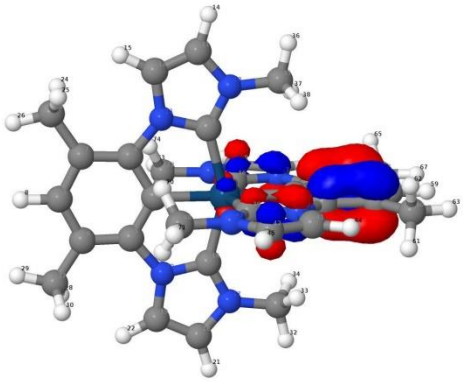


Abbildung 154: HOMO in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

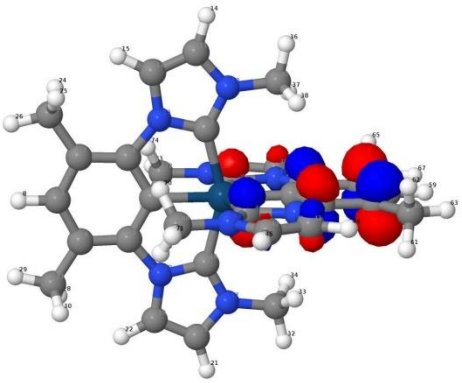


Abbildung 155: LUMO in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

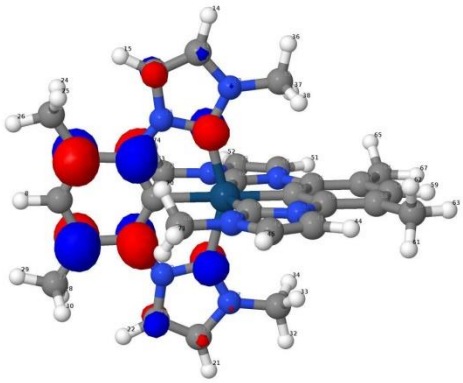


Abbildung 156: LUMO+1 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

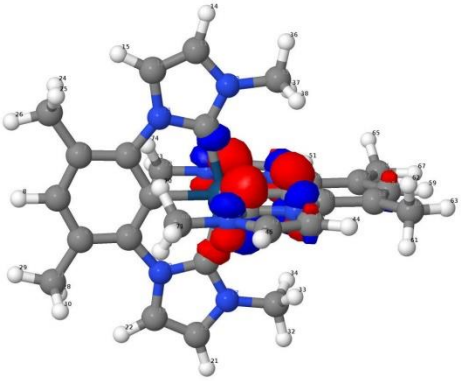


Abbildung 157: LUMO+2 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

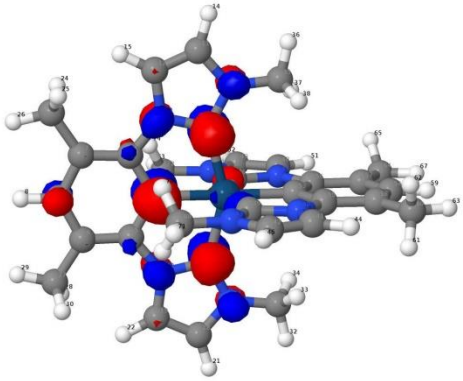


Abbildung 158: LUMO+3 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

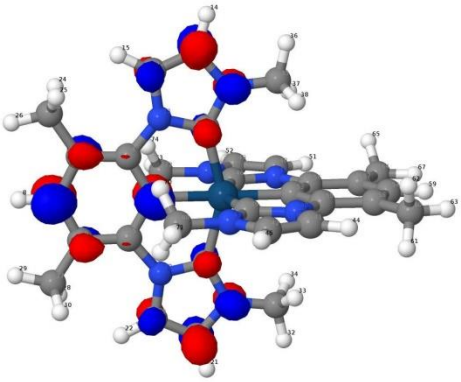


Abbildung 159: LUMO+4 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

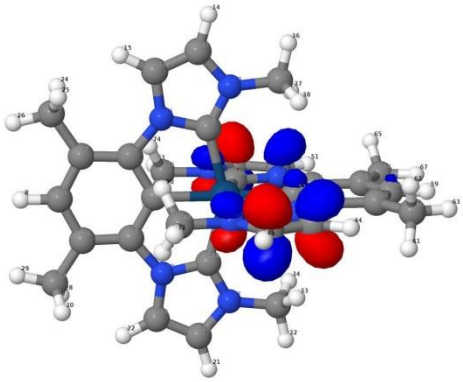


Abbildung 160: LUMO+5 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

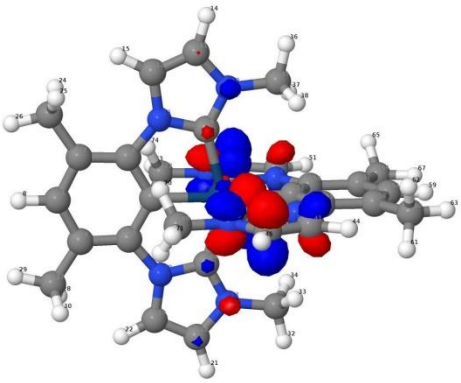


Abbildung 161: LUMO+6 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

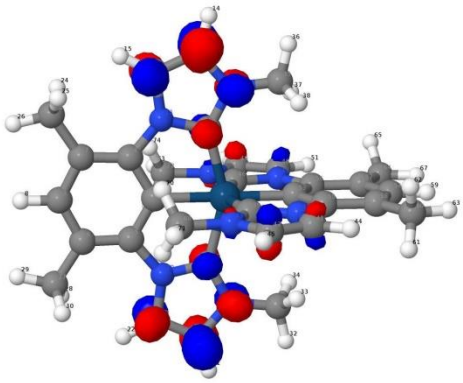


Abbildung 162: LUMO+7 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

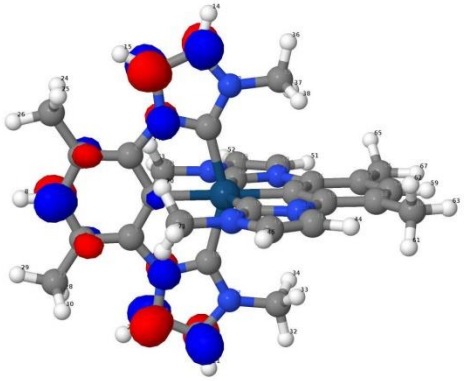


Abbildung 163: LUMO+8 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

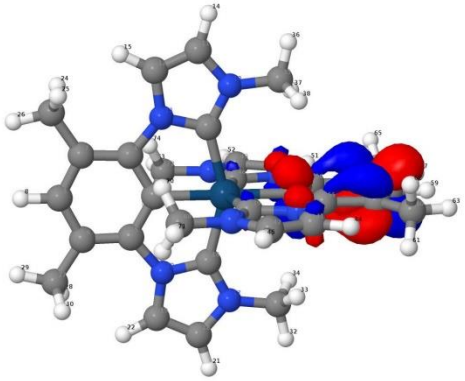


Abbildung 164: LUMO+9 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

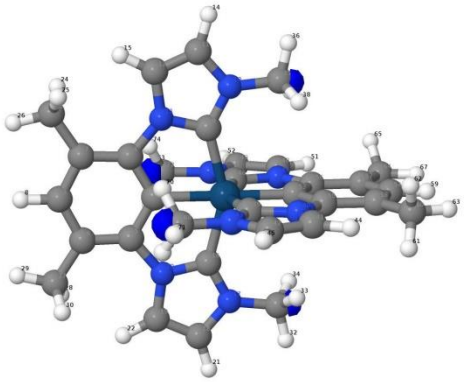


Abbildung 165: LUMO+10 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

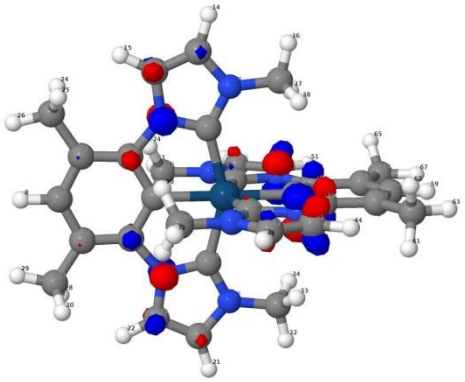


Abbildung 166: LUMO+11 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

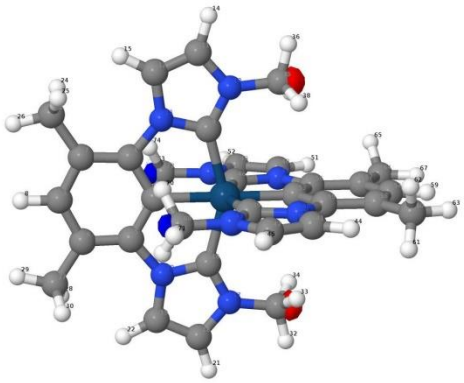


Abbildung 167: LUMO+12 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

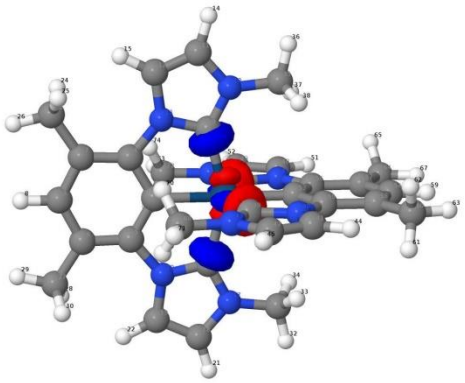


Abbildung 168: LUMO+13 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

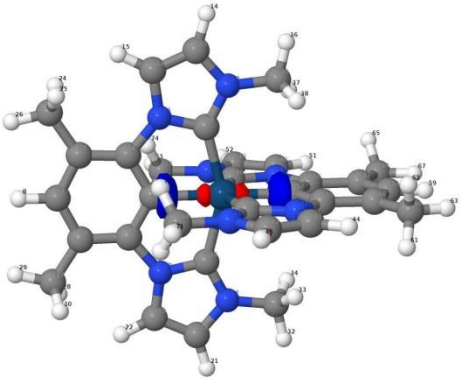


Abbildung 169: LUMO+14 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

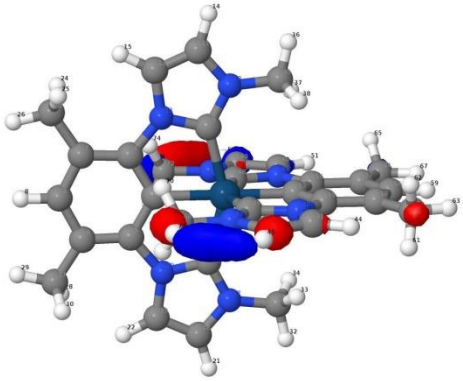


Abbildung 170: LUMO+15 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

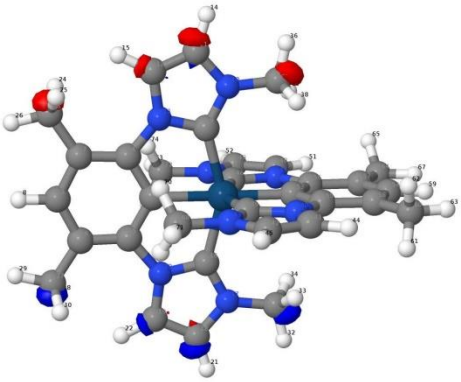


Abbildung 171: LUMO+16 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

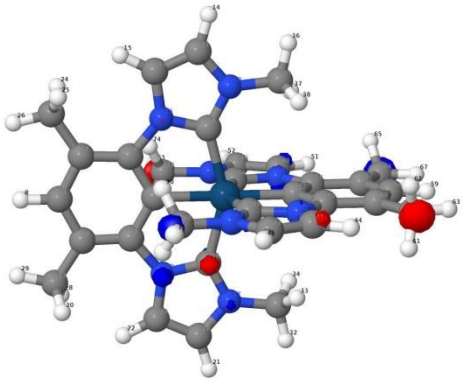


Abbildung 172: LUMO+17 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

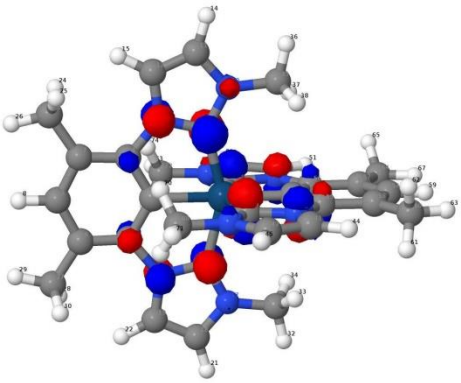


Abbildung 173: LUMO+18 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

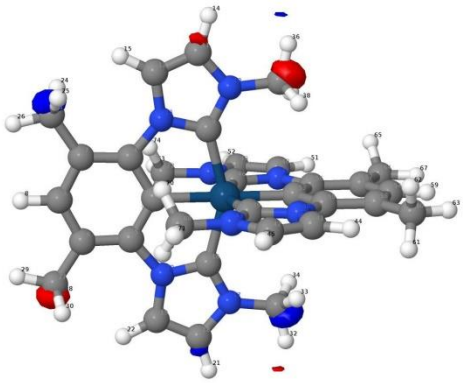


Abbildung 174: LUMO+19 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

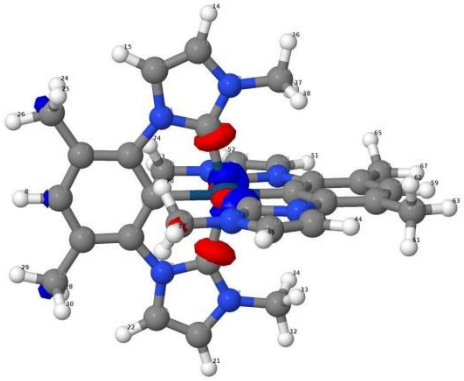


Abbildung 175: LUMO+20 in der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

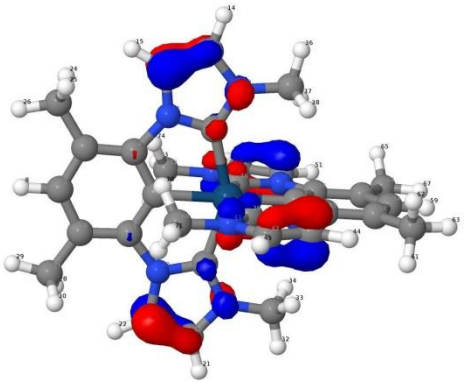


Abbildung 176: HOMO-8 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

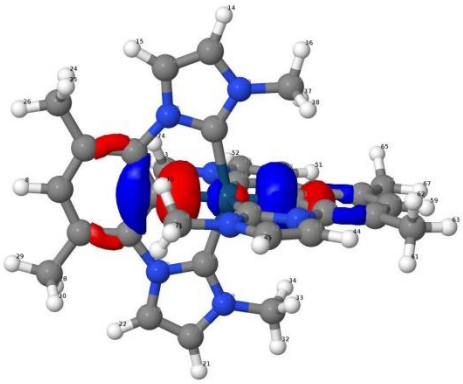


Abbildung 177: HOMO-7 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

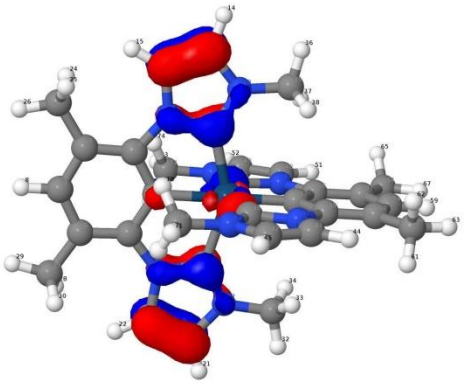


Abbildung 178: HOMO-6 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

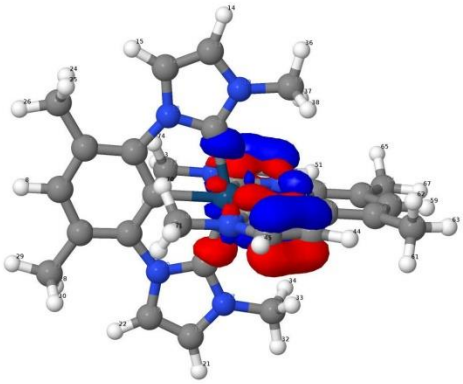


Abbildung 179: HOMO-5 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

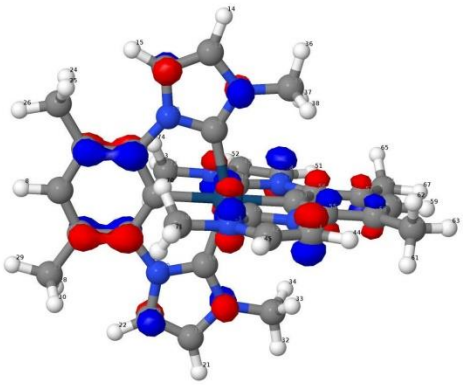


Abbildung 180: HOMO-4 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

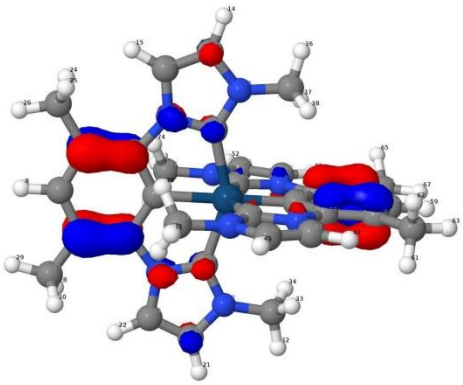


Abbildung 181: HOMO-3 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

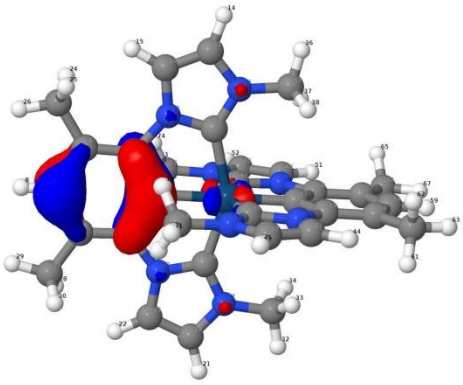


Abbildung 182: HOMO-2 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

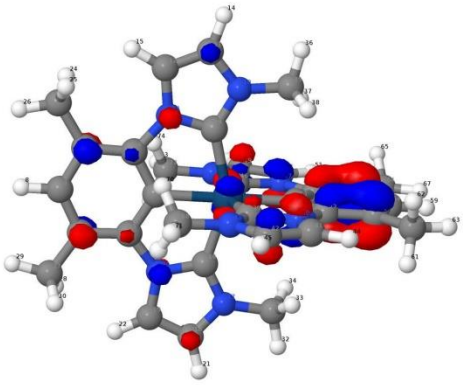


Abbildung 183: HOMO-1 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

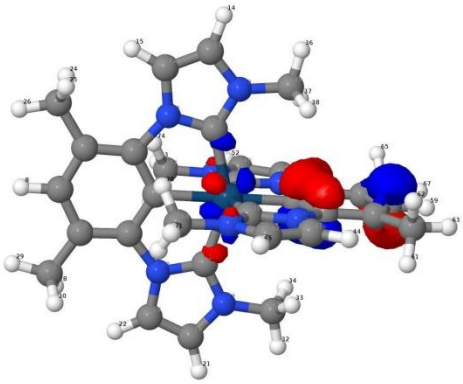


Abbildung 184: HOMO in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

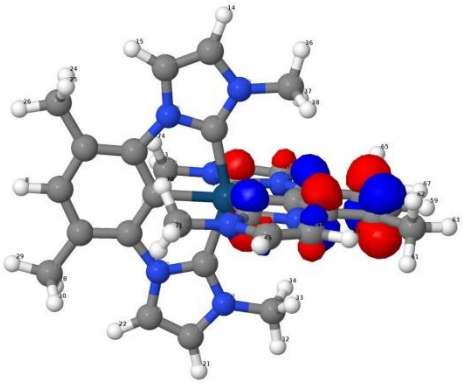


Abbildung 185: LUMO in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

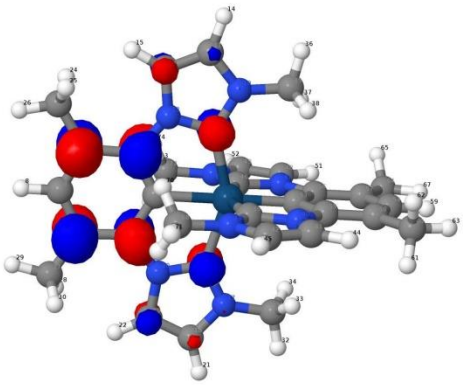


Abbildung 186: LUMO+1 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

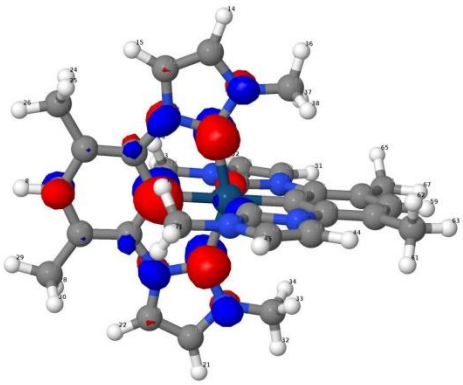


Abbildung 187: LUMO+2 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

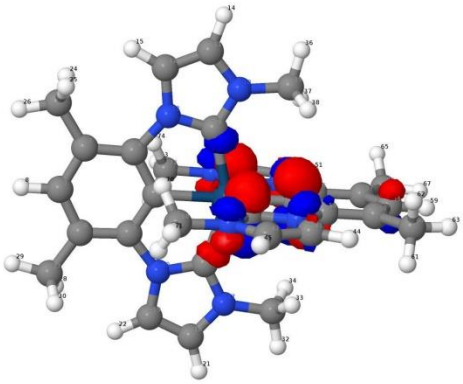


Abbildung 188: LUMO+3 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

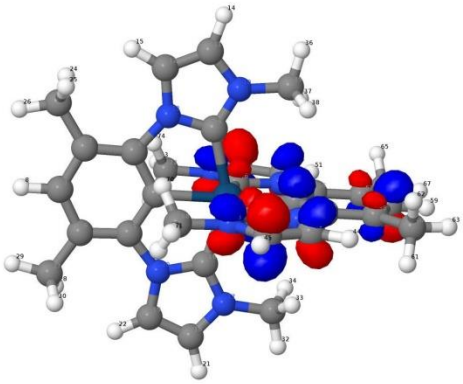


Abbildung 189: LUMO+4 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

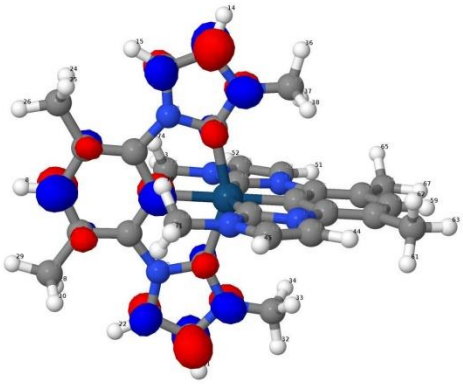


Abbildung 190: LUMO+5 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

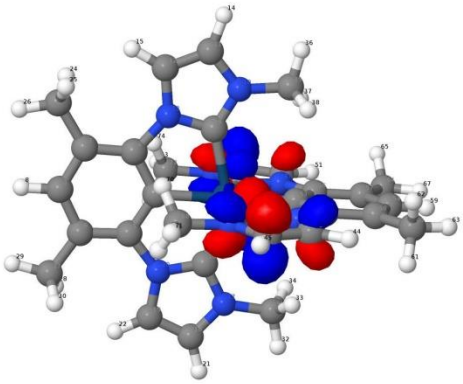


Abbildung 191: LUMO+6 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

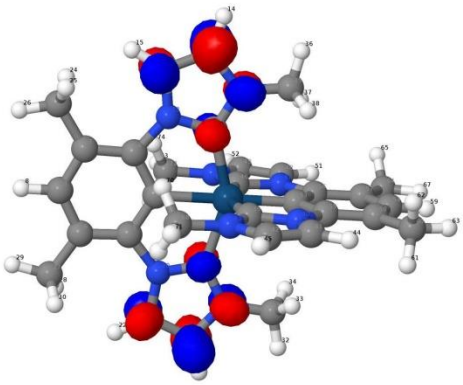


Abbildung 192: LUMO+7 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

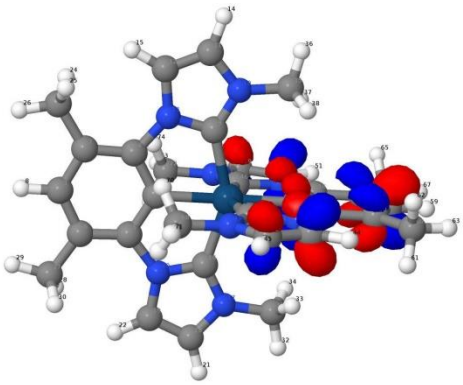


Abbildung 193: LUMO+8 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

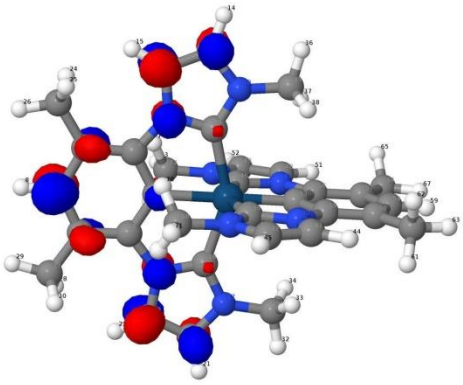


Abbildung 194: LUMO+9 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

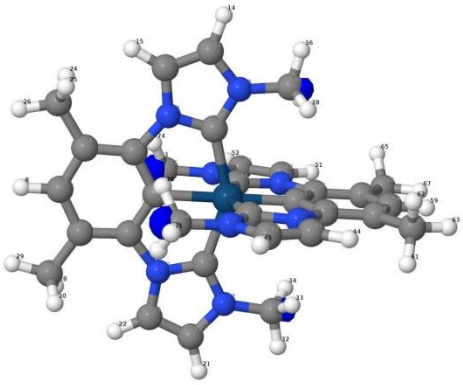


Abbildung 195: LUMO+10 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

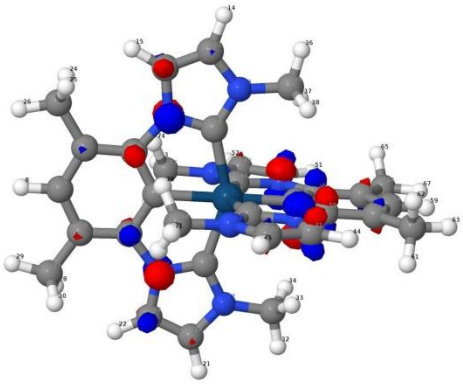


Abbildung 196: LUMO+11 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

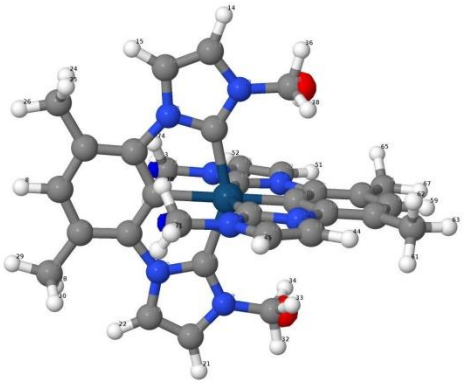


Abbildung 197: LUMO+12 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

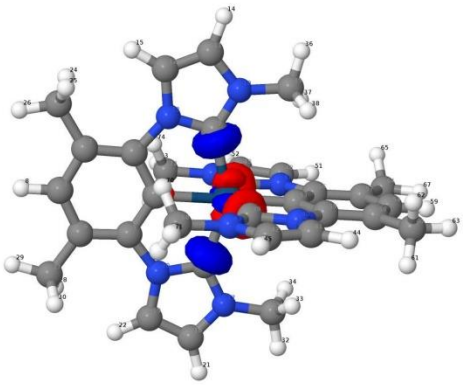


Abbildung 198: LUMO+13 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

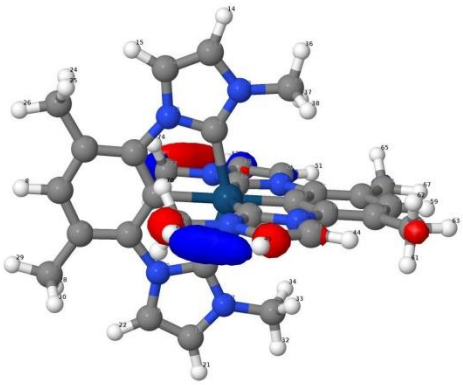


Abbildung 199: LUMO+14 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

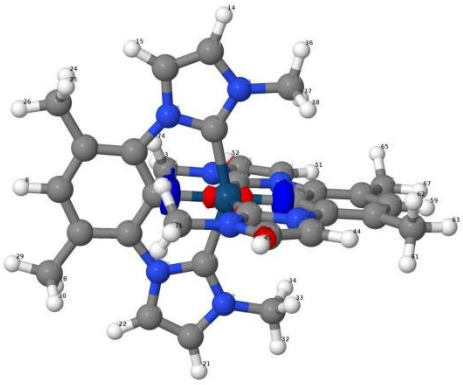


Abbildung 200: LUMO+15 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

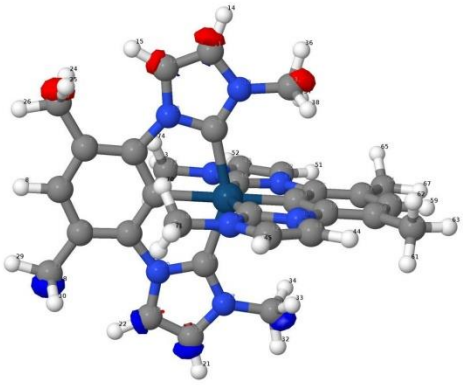


Abbildung 201: LUMO+16 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

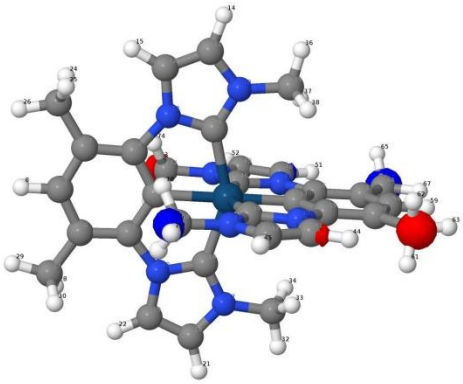


Abbildung 202: LUMO+17 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

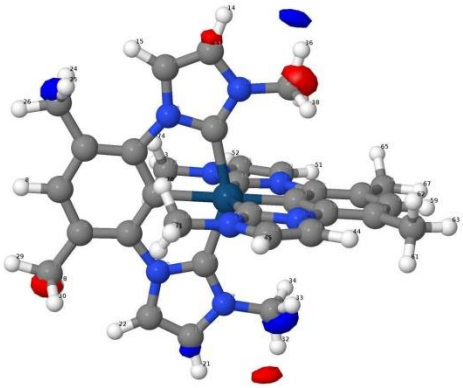


Abbildung 203: LUMO+18 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

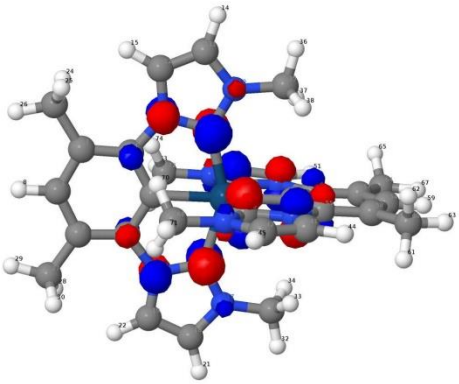


Abbildung 204: LUMO+19 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

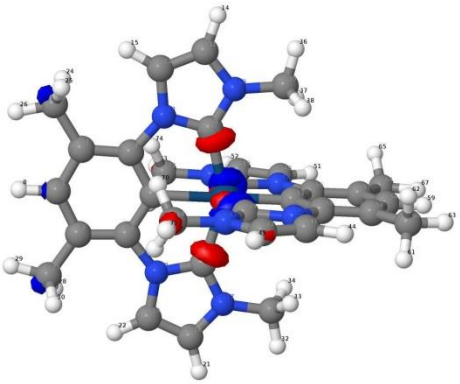


Abbildung 205: LUMO+20 in der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

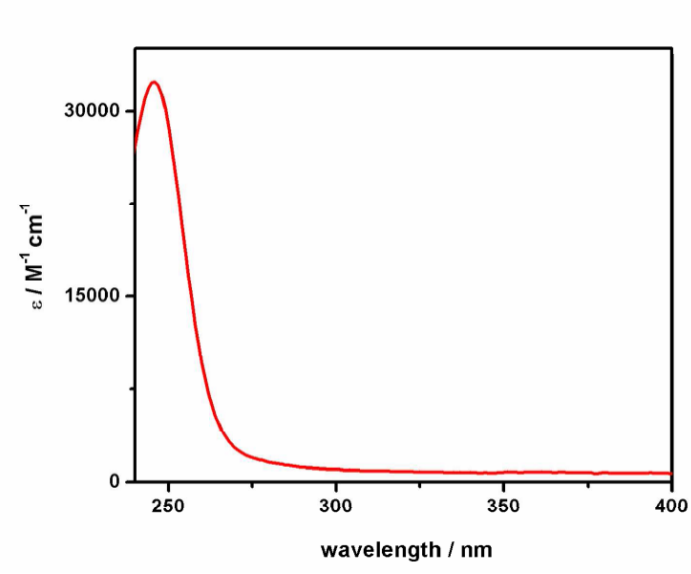


Abbildung 206: Absorptionsspektrum des freien $^{nBu}(C_{NHC}{}^{Me}CC_{NHC})_2$-Ligandens (bei Raumtemperatur in Acetonitril) [1]

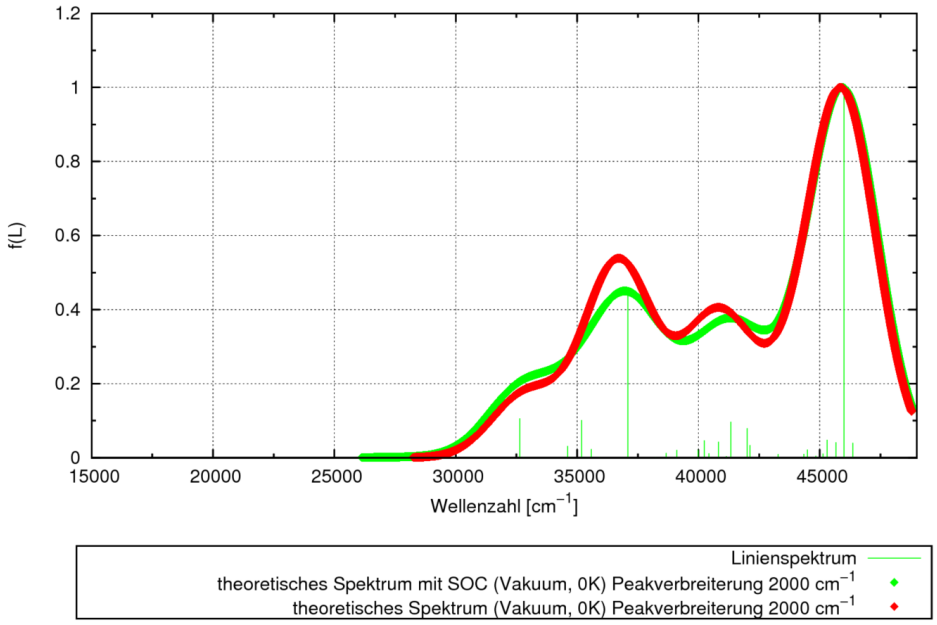


Abbildung 207: vertikale Anregungsspektren im Vakuum mit und ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung (SOC)

7 B Anhang Tabellen

Tabelle 23: Vergleich der Bindungslängen im Grundzustand im Vakuum

Bindung	Theor. Länge [Å]	Exp. Länge [Å] [1]	Theor. Länge [Å] [1]
Ir(1)-C(2)	2,05	2,041	2,061
C(2)-C(4) **C(2)-C(5)**	1,39	-	1,396
C(3)-C(7) **C(4)-C(7)** **C(3)-C(6)** **C(5)-C(6)**	1,40	-	-
C(6)-C(27) **C(7)-C(23)**	1,50	-	-
C(23)-H(24) **C(23)-H(25)** **C(27)-H(28)** **C(27)-H(30)**	1,11	-	-
C(23)-H(26) **C(27)-H(29)**	1,10	-	-
C(3)-H(8)	1,09	-	-
Ir(1)-C(9) **Ir(1)-C(16)**	2,06	2,05	2,084
C(9)-N(13) **C(12)-N(13)** **N(10)-C(11)** **N(17)-C(18)** **C(16)-N(20)** **C(19)-N(20)**	1,38	-	1,390
C(11)-C(12) **C(18)-C(19)**	1,36	-	1,356
C(9)-N(10) **C(16)-N(17)**	1,35	-	1,357
N(10)-C(35) **N(17)-C(31)**	1,45	-	1,459
C(31)-H(32) **C(31)-H(33)** **C(31)-H(34)** **C(35)-H(36)** **C(35)-H(37)** **C(35)-H(38)**	1,10	-	-
C(18)-H(21) **C(11)-H(14)**	1,09	-	-
C(19)-H(22) **C(12)-H(15)**	1,08	-	-
C(4)-N(13) **C(5)-N(20)**	1,43	-	1,434

Tabelle 24: Vergleich der Bindungswinkel im Grundzustand im Vakuum

Winkel	Theor. Winkel [°]	Exp. Winkel [°] [1]	Theor. Winkel [°] [1]
C(2)-Ir(1)-C(53)	180,0	178,8	-
C(9)-Ir(1)-C(16)	152,7	152,3 / 153,0[2]	-
C(2)-Ir(1)-C(9)	76,4	76,0 / 76,5[2]	76,32
C(2)-Ir(1)-C(16)	76,4	76,3 / 76,6[2]	76,32
Ir(1)-C(9)-N(10) **Ir(1)-C(16)-N(17)**	138,7	-	-
Ir(1)-C(9)-N(13) **Ir(1)-C(16)-N(20)**	116,2	-	116,72
C(9)-N(10)-C(11) **C(16)-N(17)-C(18)**	110,8	-	
C(9)-N(13)-C(12) **C(16)-N(20)-C(19)**	110,3	-	-
N(10)-C(11)-C(12) **N(17)-C(18)-C(19)**	107,2	-	-
N(13)-C(12)-C(11) **N(20)-C(19)-C(18)**	106,6	-	-
N(10)-C(35)-H(36) **N(17)-C(31)-H(32)**	108,8	-	-
C(4)-N(13)-C(9) **C(5)-N(20)-C(16)**	117,1	-	117,5
Ir(1)-C(2)-C(4) **Ir(1)-C(2)-C(5)**	119,8	-	-
C(2)-C(4)-C(7) **C(2)-C(5)-C(6)**	121,4	-	-
C(3)-C(7)-C(4) **C(3)-C(6)-C(5)**	115,9	-	-
C(6)-C(3)-C(7)	125,2	-	-
C(4)-C(2)-C(5)	120,3	-	-
C(5)-C(6)-C(27) **C(4)-C(7)-C(23)**	124,9	-	-
C(7)-C(23)-H(24)	112,2	-	-

[2] unterschiedliche Bindungswinkel bei den beiden Liganden

Tabelle 25: Bindungslängen im Grundzustand in MeCN (Vergleich zum Vakuum)

Bindung	Theor. Länge MeCN [Å]	Theor. Länge Vakuum [Å]
Ir(1)-C(2)	2,05	2,05
C(2)-C(4) **C(2)-C(5)**	1,39	1,39
C(3)-C(7) **C(3)-C(6)**	1,41	1,40
C(4)-C(7) **C(5)-C(6)**	1,40	1,40
C(6)-C(27) **C(7)-C(23)**	1,50	1,50
C(23)-H(24) **C(23)-H(25)** **C(27)-H(28)** **C(27)-H(30)**	1,11	1,11
C(23)-H(26) **C(27)-H(29)**	1,10	1,10
C(3)-H(8)	1,10	1,09
Ir(1)-C(9) **Ir(1)-C(16)**	2,06	2,06
C(9)-N(13) **C(12)-N(13)** **N(10)-C(11)** **N(17)-C(18)** **C(16)-N(20)** **C(19)-N(20)**	1,38	1,38
C(11)-C(12) **C(18)-C(19)**	1,36	1,36
C(9)-N(10) **C(16)-N(17)**	1,35	1,35
N(10)-C(35) **N(17)-C(31)**	1,45	1,45
C(31)-H(32) **C(31)-H(33)** **C(31)-H(34)** **C(35)-H(36)** **C(35)-H(37)** **C(35)-H(38)**	1,10	1,10
C(11)-H(14) **C(18)-H(21)**	1,09	1,09
C(12)-H(15) **C(19)-H(22)**	1,08	1,08
C(4)-N(13) **C(5)-N(20)**	1,42	1,43

Tabelle 26: Bindungswinkel im Grundzustand in MeCN (Vergleich zum Vakuum)

Winkel	Theor. Winkel MeCN [°]	Theor. Winkel Vakuum [°]
C(2)-Ir(1)-C(53)	180,0	180,0
C(9)-Ir(1)-C(16)	152,7	152,7
C(2)-Ir(1)-C(9)	76,4	76,4
C(2)-Ir(1)-C(16)	76,4	76,4
Ir(1)-C(9)-N(10) **Ir(1)-C(16)-N(17)**	138,6	138,7
Ir(1)-C(9)-N(13) **Ir(1)-C(16)-N(20)**	116,2	116,2
C(9)-N(10)-C(11) **C(16)-N(17)-C(18)**	110,8	110,8
C(9)-N(13)-C(12) **C(16)-N(20)-C(19)**	110,3	110,3
N(10)-C(11)-C(12) **N(17)-C(18)-C(19)**	107,2	107,2
N(13)-C(12)-C(11) **N(20)-C(19)-C(18)**	106,5	106,6
N(10)-C(35)-H(36) **N(17)-C(31)-H(32)**	108,7	108,8
C(4)-N(13)-C(9) **C(5)-N(20)-C(16)**	117,1	117,1
Ir(1)-C(2)-C(4) **Ir(1)-C(2)-C(5)**	119,8	119,8
C(2)-C(4)-C(7) **C(2)-C(5)-C(6)**	121,4	121,4
C(3)-C(7)-C(4) **C(3)-C(6)-C(5)**	115,9	115,9
C(6)-C(3)-C(7)	125,2	125,2
C(4)-C(2)-C(5)	120,4	120,3
C(5)-C(6)-C(27) **C(4)-C(7)-C(23)**	124,9	124,9
C(7)-C(23)-H(24)	112,1	112,2

Tabelle 27: Bindungslängen der S_1-Zustände im Vakuum

Bindung	Theor. Länge S_1 A´ [Å]	Theor. Länge S_1 A´´ [Å]
Ir(1)-C(2)	1,98	2,08
Ir(1)-C(53)	2,12	2,00
C(2)-C(4) **C(2)-C(5)**	1,42	1,39
C(53)-C(55) **C(53)-C(56)**	1,39	1,42
C(3)-C(7) **C(3)-C(6)**	1,41	1,40
C(54)-C(57) **C(54)-C(58)**	1,40	1,41
C(4)-C(7) **C(5)-C(6)**	1,39	1,40
C(55)-C(58) **C(56)-C(57)**	1,44	1,43
C(6)-C(27) **C(7)-C(23)** **C(57)-C(64)** **C(58)-C(60)**	1,50	1,50
C(23)-H(24) **C(23)-H(25)** **C(23)-H(26)** **C(27)-H(28)** **C(27)-H(29)** **C(27)-H(30)**	1,10	1,10
C(64)-H(65) **C(64)-H(66)** **C(60)-H(61)** **C(60)-H(62)**	1,11	1,11
C(64)-H(67) **C(60)-H(63)**	1,10	1,10
C(3)-H(8)	1,09	1,09
C(54)-H(59)	1,10	1,10
Ir(1)-C(9) **Ir(1)-C(16)**	2,06	2,06
Ir(1)-C(39) **Ir(1)-C(46)**	2,09	2,09
N(10)-C(11) **N(17)-C(18)**	1,38	1,38
C(9)-N(13) **C(16)-N(20)**	1,38	1,37
C(39)-N(40) **C(46)-N(47)**	1,36	1,38
C(42)-N(43) **C(49)-N(50)**	1,37	1,38
C(12)-N(13) **C(19)-N(20)**	1,39	1,38
N(40)-C(41) **N(47)-C(48)**	1,38	1,39
C(11)-C(12) **C(18)-C(19)** **C(41)-C(42)** **C(48)-C(49)**	1,36	1,36
C(9)-N(10) **C(16)-N(17)**	1,34	1,35
C(46)-N(50) **C(39)-N(43)**	1,36	1,35
N(10)-C(35) **N(17)-C(31)**	1,45	1,45
N(43)-C(68) **N(50)-C(72)**	1,44	1,45
C(31)-H(32) **C(31)-H(33)** **C(31)-H(34)** **C(35)-H(36)** **C(35)-H(37)** **C(35)-H(38)**	1,10	1,10
C(18)-H(21) **C(11)-H(14)**	1,09	1,09
C(19)-H(22) **C(12)-H(15)**	1,08	1,08
C(4)-N(13) **C(5)-N(20)**	1,42	1,42
N(40)-C(55) **N(47)-C(56)**	1,41	1,40

Tabelle 28: Bindungswinkel der S_1-Zustände im Vakuum

Winkel	Theor. Winkel S_1 A´ [°]	Theor. Winkel S_1 A´´ [°]
C(2)-Ir(1)-C(53)	180,0	180,0
C(9)-Ir(1)-C(16)	156,3	149,7
C(39)-Ir(1)-C(46)	148,0	155,4
C(2)-Ir(1)-C(9) **C(2)-Ir(1)-C(16)**	78,1	74,9
C(39)-Ir(1)-C(53) **C(46)-Ir(1)-C(53)**	74,0	77,7
Ir(1)-C(9)-N(10) **Ir(1)-C(16)-N(17)**	139,8	136,0
Ir(1)-C(39)-N(43) **Ir(1)-C(46)-N(50)**	135,6	140,3
Ir(1)-C(9)-N(13) **Ir(1)-C(16)-N(20)**	114,8	118,2
Ir(1)-C(39)-N(40) **Ir(1)-C(46)-N(47)**	117,9	114,0
C(9)-N(10)-C(11) **C(16)-N(17)-C(18)**	110,8	110,2
C(39)-N(43)-C(42) **C(46)-N(50)-C(49)**	109,8	110,7
C(9)-N(13)-C(12) **C(16)-N(20)-C(19)**	110,1	110,1
C(39)-N(40)-C(41) **C(46)-N(47)-C(48)**	109,4	109,5
N(10)-C(11)-C(12) **N(17)-C(18)-C(19)**	107,5	107,4
C(41)-C(42)-N(43) **C(48)-C(49)-N(50)**	107,4	107,4
N(13)-C(12)-C(11) **N(20)-C(19)-C(18)**	106,3	106,5
N(40)-C(41)-C(42) **N(47)-C(48)-C(49)**	107,0	106,7
N(10)-C(35)-H(36) **N(17)-C(31)-H(32)**	108,7	108,7
N(43)-C(68)-H(71) **N(50)-C(72)-C(73)**	108,8	109,0
C(4)-N(13)-C(9) **C(5)-N(20)-C(16)**	116,8	116,6
C(39)-N(40)-C(55) **C(46)-N(47)-C(56)**	117,7	118,0
Ir(1)-C(2)-C(4) **Ir(1)-C(2)-C(5)**	119,5	120,1
Ir(1)-C(53)-C(56) **Ir(1)-C(53)-C(55)**	119,6	119,0
C(2)-C(4)-C(7) **C(2)-C(5)-C(6)**	120,7	121,7
C(53)-C(55)-C(58) **C(53)-C(56)-C(57)**	121,3	120,2
C(3)-C(7)-C(4) **C(3)-C(6)-C(5)**	115,5	115,8
C(54)-C(58)-C(55) **C(54)-C(57)-C(56)**	115,1	114,9
C(6)-C(3)-C(7)	126,7	125,1
C(57)-C(54)-C(58)	126,6	127,7
C(4)-C(2)-C(5)	121,0	119,9
C(55)-C(53)-C(56)	120,7	122,0
C(5)-C(6)-C(27) **C(4)-C(7)-C(23)**	125,2	124,7
C(56)-C(57)-C(64) **C(55)-C(58)-C(60)**	124,6	125,3
C(7)-C(23)-H(24)	111,9	112,1
C(58)-C(60)-H(61)	113,3	112,9

Tabelle 29: Bindungslängen der T_1-Zustände im Vakuum

Bindung	Theor. Länge T_1 A´ [Å]	Theor. Länge T_1 A´´ [Å]
Ir(1)-C(2)	2,05	2,07
Ir(1)-C(53)	2,05	1,99
C(2)-C(4) **C(2)-C(5)**	1,39	1,39
C(53)-C(55) **C(53)-C(56)**	1,39	1,43
C(3)-C(7) **C(3)-C(6)**	1,40	1,40
C(54)-C(57) **C(54)-C(58)**	1,40	1,41
C(4)-C(7) **C(5)-C(6)**	1,40	1,40
C(55)-C(58) **C(56)-C(57)**	1,50	1,43
C(6)-C(27) **C(7)-C(23)**	1,50	1,50
C(57)-C(64) **C(58)-C(60)**	1,49	1,50
C(23)-H(24) **C(23)-H(25)** **C(23)-H(26)** **C(27)-H(28)** **C(27)-H(29)** **C(27)-H(30)**	1,10	1,10
C(64)-H(65) **C(64)-H(66)** **C(60)-H(61)** **C(60)-H(62)**	1,11	1,11
C(64)-H(67) **C(60)-H(63)**	1,10	1,10
C(3)-H(8)	1,09	1,09
C(54)-H(59)	1,10	1,10
Ir(1)-C(9) **Ir(1)-C(16)**	2,06	2,06
Ir(1)-C(39) **Ir(1)-C(46)**	2,06	2,08
C(9)-N(13) **C(16)-N(20)**	1,38	1,37
N(10)-C(11) **C(12)-N(13)** **N(17)-C(18)** **C(19)-N(20)**	1,38	1,38
C(39)-N(40) **C(46)-N(47)**	1,39	1,38
C(42)-N(43) **C(49)-N(50)**	1,38	1,38
N(40)-C(41) **N(47)-C(48)**	1,38	1,39
C(11)-C(12) **C(18)-C(19)** **C(41)-C(42)** **C(48)-C(49)**	1,36	1,36
C(9)-N(10) **C(16)-N(17)** **C(46)-N(50)** **C(39)-N(43)**	1,35	1,35
N(10)-C(35) **N(17)-C(31)** **N(43)-C(68)** **N(50)-C(72)**	1,45	1,45
C(31)-H(32) **C(31)-H(33)** **C(31)-H(34)** **C(35)-H(36)** **C(35)-H(37)** **C(35)-H(38)**	1,10	1,10
C(18)-H(21) **C(11)-H(14)**	1,09	1,09
C(19)-H(22) **C(12)-H(15)**	1,08	1,08
C(4)-N(13) **C(5)-N(20)**	1,43	1,42
N(40)-C(55) **N(47)-C(56)**	1,40	1,40

Tabelle 30: Bindungswinkel der T_1-Zustände im Vakuum

Winkel	Theor. Winkel T_1 A´ [°]	Theor. Winkel T_1 A´´ [°]
C(2)-Ir(1)-C(53)	180,0	180,0
C(9)-Ir(1)-C(16)	152,7	150,6
C(39)-Ir(1)-C(46)	152,8	155,8
C(2)-Ir(1)-C(9) **C(2)-Ir(1)-C(16)**	76,4	75,3
C(39)-Ir(1)-C(53) **C(46)-Ir(1)-C(53)**	76,4	77,9
Ir(1)-C(9)-N(10) **Ir(1)-C(16)-N(17)**	138,6	136,7
Ir(1)-C(39)-N(43) **Ir(1)-C(46)-N(50)**	139,3	140,3
Ir(1)-C(9)-N(13) **Ir(1)-C(16)-N(20)**	116,3	117,6
Ir(1)-C(39)-N(40) **Ir(1)-C(46)-N(47)**	115,7	114,1
C(9)-N(10)-C(11) **C(16)-N(17)-C(18)**	110,8	110,4
C(39)-N(43)-C(42) **C(46)-N(50)-C(49)**	110,9	110,6
C(9)-N(13)-C(12) **C(16)-N(20)-C(19)**	110,3	110,1
C(39)-N(40)-C(41) **C(46)-N(47)-C(48)**	109,8	109,8
N(10)-C(11)-C(12) **N(17)-C(18)-C(19)**	107,2	107,3
C(41)-C(42)-N(43) **C(48)-C(49)-N(50)**	107,5	107,4
N(13)-C(12)-C(11) **N(20)-C(19)-C(18)**	106,6	106,5
N(40)-C(41)-C(42) **N(47)-C(48)-C(49)**	106,7	106,7
N(10)-C(35)-H(36) **N(17)-C(31)-H(32)**	108,9	108,7
N(43)-C(68)-H(71) **N(50)-C(72)-C(73)**	108,9	108,9
C(4)-N(13)-C(9) **C(5)-N(20)-C(16)**	117,1	116,8
C(39)-N(40)-C(55) **C(46)-N(47)-C(56)**	117,1	117,9
Ir(1)-C(2)-C(4) **Ir(1)-C(2)-C(5)**	119,9	119,9
Ir(1)-C(53)-C(56) **Ir(1)-C(53)-C(55)**	119,2	119,1
C(2)-C(4)-C(7) **C(2)-C(5)-C(6)**	121,4	121,6
C(53)-C(55)-C(58) **C(53)-C(56)-C(57)**	120,6	120,3
C(3)-C(7)-C(4) **C(3)-C(6)-C(5)**	115,8	115,8
C(54)-C(58)-C(55) **C(54)-C(57)-C(56)**	115,5	114,4
C(6)-C(3)-C(7)	125,2	125,2
C(57)-C(54)-C(58)	126,3	128,8
C(4)-C(2)-C(5)	120,3	120,1
C(55)-C(53)-C(56)	121,5	121,7
C(5)-C(6)-C(27) **C(4)-C(7)-C(23)**	124,9	124,8
C(56)-C(57)-C(64) **C(55)-C(58)-C(60)**	123,6	125,5
C(7)-C(23)-H(24)	112,2	112,1
C(58)-C(60)-H(61)	112,4	113,1

Tabelle 31: Singulett-Anregungen ausgehend von der S_0-Geometrie im Vakuum

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
S_0	0,0000	0		GS	0,92	
S_1	4,0794	32902	0,09849	HOMO-1 → LUMO HOMO → LUMO+1	0,36 0,33	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
S_2	4,0794	32903	0,09849	HOMO → LUMO HOMO-1 → LUMO+1	0,36 0,33	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
S_3	4,3955	35452	0,00000	HOMO-2 → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+2 HOMO → LUMO+3	0,26 0,25 0,25	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
S_4	4,4543	35927	0,00000	HOMO-1 → LUMO+3 HOMO → LUMO+2	0,33 0,33	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
S_5	4,4645	36008	0,00000	HOMO → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO+2	0,34 0,34	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
S_6	4,4796	36130	0,00255	HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+1	0,58 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
S_7	4,4796	36130	0,00255	HOMO-2 → LUMO+3 HOMO → LUMO+1	0,58 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
S_8	4,4912	36224	0,01301	HOMO → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+3	0,36 0,36	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)

S_9	4,5008	36301	0,00499	HOMO-1 → LUMO HOMO → LUMO+1	0,33 0,25	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
S_{10}	4,5008	36301	0,00497	HOMO → LUMO HOMO-1 → LUMO+1	0,33 0,25	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
S_{11}	4,5501	36699	0,57630	HOMO-2 → LUMO	0,58	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
S_{12}	4,8243	38910	0,00000	HOMO-2 → LUMO+1 HOMO → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO+2	0,42 0,12 0,12	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
S_{13}	4,9911	40256	0,11802	HOMO-5 → LUMO HOMO-6 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO+3	0,22 0,17 0,13	π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
S_{14}	4,9911	40256	0,11801	HOMO-6 → LUMO HOMO-5 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO+2	0,22 0,17 0,13	π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
S_{15}	5,1163	41266	0,16859	HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO	0,47 0,13	π(ph, NHC) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
S_{16}	5,1273	41354	0,04340	HOMO-3 → LUMO HOMO-4 → LUMO+1	0,54 0,13	π(ph, NHC) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
S_{17}	5,2082	42007	0,04342	HOMO-3 → LUMO+3	0,44	π(ph, NHC) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
S_{18}	5,2082	42007	0,00000	HOMO-3 → LUMO+2	0,44	π(ph, NHC) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)

S_{19}	5,3695	43308	0,00000	HOMO-2 → LUMO+13 HOMO-2 → LUMO+20	0,36 0,18	π(ph, NHC)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)
S_{20}	5,3884	43461	0,00000	HOMO-7 → LUMO	0,83	σ(ph, Ir) → π*(ph, NHC)
S_{21}	5,4133	43661	0,00000	HOMO-7 → LUMO+1	0,83	σ(ph, Ir) → π*(ph, NHC)
S_{22}	5,4189	43706	0,02512	HOMO-1 → LUMO+13 HOMO-1 → LUMO+20	0,33 0,17	π(ph, NHC)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)
S_{23}	5,4189	43706	0,02508	HOMO → LUMO+13 HOMO → LUMO+20	0,33 0,17	π(ph, NHC)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)
S_{24}	5,4898	44278	0,00005	HOMO-7 → LUMO+3	0,81	σ(ph, Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
S_{25}	5,4899	44279	0,00005	HOMO-7 → LUMO+2	0,81	σ(ph, Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
S_{26}	5,4986	44349	0,01839	HOMO-6 → LUMO+3 HOMO-5 → LUMO+2	0,26 0,26	π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
S_{27}	5,5717	44939	0,00000	HOMO-4 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO HOMO-5 → LUMO+3 HOMO-6 → LUMO+2	0,24 0,19 0,12 0,12	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC) → π*(ph, NHC) π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
S_{28}	5,5941	45119	0,00006	HOMO-4 → LUMO HOMO-3 → LUMO+1	0,45 0,17	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC) → π*(ph, NHC)
S_{29}	5,6134	45275	0,00000	HOMO-4 → LUMO+1 HOMO-5 → LUMO+3 HOMO-6 → LUMO+2	0,26 0,13 0,13	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)

S_{30}	5,6462	45539	0,04709	HOMO-4 → LUMO+3	0,42	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
S_{31}	5,6462	45540	0,04684	HOMO-4 → LUMO+2	0,42	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
S_{32}	5,6592	45645	0,00000	HOMO-6 → LUMO+2 HOMO-5 → LUMO+3	0,33 0,33	π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
S_{33}	5,6721	45748	0,00003	HOMO-5 → LUMO+2 HOMO-6 → LUMO+3	0,31 0,31	π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
S_{34}	5,6909	45900	0,00140	HOMO-6 → LUMO HOMO-5 → LUMO+1	0,30 0,18	π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(NHC, ph) → π*(ph, NHC)
S_{35}	5,6909	45900	0,00140	HOMO-5 → LUMO HOMO-6 → LUMO+1	0,30 0,18	π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
S_{36}	5,6947	45931	0,97573	HOMO → LUMO+4 HOMO-1 → LUMO+5	0,23 0,22	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
S_{37}	5,7216	46148	0,02680	HOMO-1 → LUMO+6 HOMO-6 → LUMO+1	0,34 0,23	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC)/d*(Ir) π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
S_{38}	5,7217	46148	0,02667	HOMO → LUMO+6 HOMO-5 → LUMO+1	0,34 0,23	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC)/d*(Ir) π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
S_{39}	5,7991	46773	0,00000	HOMO-2 → LUMO+6 HOMO-1 → LUMO+4 HOMO → LUMO+5	0,26 0,10 0,10	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
S_{40}	5,8320	47039	0,00000	HOMO → LUMO+5 HOMO-1 → LUMO+4	0,31 0,31	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)

Tabelle 32: Triplett-Anregungen ausgehend von der S_0-Geometrie im Vakuum

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang bzgl. S_0	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
T_1	0,0000	0		HOMO-2 → LUMO HOMO-3 → LUMO+1	0,30 0,26	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC) → π*(ph, NHC)
T_2	0,0031	25	0,00000	HOMO-2 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO	0,29 0,28	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC) → π*(ph, NHC)
T_3	0,2675	2158	0,00002	HOMO-1 → LUMO HOMO → LUMO+1	0,37 0,36	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
T_4	0,2675	2158	0,00002	HOMO → LUMO HOMO-1 → LUMO+1	0,37 0,36	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
T_5	0,4295	3464	0,00000	HOMO-1 → LUMO+2 HOMO → LUMO+3	0,26 0,26	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
T_6	0,4493	3624	0,00023	HOMO-1 → LUMO+3 HOMO → LUMO+2	0,26 0,26	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
T_7	0,6615	5336	0,00002	HOMO-2 → LUMO+2	0,34	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
T_8	0,6615	5336	0,00002	HOMO-2 → LUMO+3	0,34	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
T_9	0,8320	6710	0,00000	HOMO-4 → LUMO+1 HOMO-8 → LUMO	0,21 0,10	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(NHC, ph) → π*(ph, NHC)
T_{10}	0,8541	6889	0,00203	HOMO-4 → LUMO HOMO-8 → LUMO+1	0,16 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(NHC, ph) → π*(ph, NHC)

T_{11}	0,9014	7270	0,00000	HOMO → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO+2	0,32 0,32	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
T_{12}	0,9046	7296	0,00000	HOMO → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+3	0,32 0,32	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
T_{13}	0,9155	7384	0,00005	HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-5 → LUMO+7	0,12 0,12	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(NHC)
T_{14}	0,9155	7384	0,00005	HOMO-2 → LUMO+3 HOMO-6 → LUMO+7	0,12 0,12	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(NHC)
T_{15}	0,9775	7884	0,00015	HOMO → LUMO HOMO-1 → LUMO+1	0,31 0,29	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
T_{16}	0,9775	7884	0,00015	HOMO-1 → LUMO HOMO → LUMO+1	0,31 0,29	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
T_{17}	1,0224	8246	0,00000	HOMO-2 → LUMO+6 HOMO-6 → LUMO+2 HOMO-5 → LUMO+3	0,21 0,10 0,10	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC)/d*(Ir) π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
T_{18}	1,1046	8910	0,00097	HOMO-6 → LUMO+3 HOMO-5 → LUMO+2	0,15 0,15	π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
T_{19}	1,2645	10199	0,00260	HOMO → LUMO+4 HOMO-1 → LUMO+5	0,16 0,16	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)

T_{20}	1,2678	10226	0,00000	HOMO-1 → LUMO+4 HOMO → LUMO+5	0,15 0,15	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
T_{21}	1,3276	10708	0,00002	HOMO-4 → LUMO+2 HOMO-2 → LUMO+4 HOMO-3 → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO+5	0,16 0,14 0,13 0,10	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(ph, NHC)
T_{22}	1,3276	10708	0,00002	HOMO-4 → LUMO+3 HOMO-2 → LUMO+5 HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO+4	0,16 0,14 0,13 0,10	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir)→ π*(ph, NHC) π(ph, NHC) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(ph, NHC)
T_{23}	1,4934	12045	0,00142	HOMO-1 → LUMO+11 HOMO-1 → LUMO+14 HOMO-3 → LUMO+2	0,20 0,11 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph) π(ph, NHC)/d(Ir) → σ*(NHC, Ir) π(ph, NHC) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
T_{24}	1,4934	12045	0,00142	HOMO → LUMO+11 HOMO → LUMO+14 HOMO-3 → LUMO+3	0,20 0,11 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph) π(ph, NHC)/d(Ir) → σ*(NHC, Ir) π(ph, NHC) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
T_{25}	1,5009	12106	0,00000	HOMO-2 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO HOMO-6 → LUMO+2 HOMO-5 → LUMO+3	0,25 0,14 0,11 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC) → π*(ph, NHC) π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)

T_{26}	1,5488	12492	0,02339	HOMO-2 → LUMO HOMO-3 → LUMO+1	0,30 0,19	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC) → π*(ph, NHC)
T_{27}	1,5610	12590	0,00103	HOMO-2 → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO+2	0,15 0,14	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
T_{28}	1,5610	12590	0,00103	HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO+3 HOMO → LUMO+11	0,15 0,14 0,14	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)
T_{29}	1,6356	13192	0,00950	HOMO-5 → LUMO HOMO-3 → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO+6	0,12 0,11 0,10	π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC)/d*(Ir)
T_{30}	1,6356	13192	0,00950	HOMO-6 → LUMO HOMO-3 → LUMO+2 HOMO → LUMO+6	0,12 0,11 0,10	π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC)/d*(Ir)
T_{31}	1,7147	13830	0,00000	HOMO-2 → LUMO+11 HOMO-2 → LUMO+14	0,35 0,18	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph) π(ph, NHC)/d(Ir) → σ*(NHC, Ir)
T_{32}	1,7887	14426	0,00001	HOMO-7 → LUMO+2	0,80	σ(ph, Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
T_{33}	1,7887	14427	0,00001	HOMO-7 → LUMO+3	0,80	σ(ph, Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
T_{34}	1,8504	14924	0,00000	HOMO-7 → LUMO	0,84	σ(ph, Ir) → π*(ph, NHC)
T_{35}	1,8762	15133	0,00000	HOMO-7 → LUMO+1	0,84	σ(ph, Ir) → π*(ph, NHC)
T_{36}	2,0396	16450	0,00000	HOMO-3 → LUMO HOMO-4 → LUMO+1	0,18 0,17	π(ph, NHC) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)

T_{37}	2,0482	16519	0,01309	HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO	0,19 0,14	π(ph, NHC) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC)
T_{38}	2,0534	16562	0,00002	HOMO-4 → LUMO+2	0,29	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
T_{39}	2,0535	16562	0,00002	HOMO-4 → LUMO+3	0,29	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)
T_{40}	2,1216	17112	0,00000	HOMO-5 → LUMO+3 HOMO-6 → LUMO+2	0,29 0,29	π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir) π(NHC, ph)/d(Ir) → π*(NHC, ph)/d*(Ir)

Tabelle 33: Singulett-Anregungen ausgehend von der S_0-Geometrie in MeCN

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
S_0	0,0000	0		GS	0,92	
S_1	4,0867	32961	0,08230	HOMO-2 → LUMO	0,60	π(ph2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
S_2	4,0906	32993	0,08246	HOMO-1 → LUMO+1	0,59	π(ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
S_3	4,3921	35424	0,00803	HOMO → LUMO	0,27	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
				HOMO-2 → LUMO+2	0,22	π(ph2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ d*(Ir)
				HOMO-1 → LUMO+3	0,11	π(ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir)
S_4	4,4119	35584	0,00148	HOMO-1 → LUMO	0,47	π(ph1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
				HOMO-1 → LUMO+2	0,15	π(ph1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/d*(Ir)
S_5	4,4565	35944	0,04678	HOMO → LUMO+2	0,33	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ d*(Ir)
				HOMO → LUMO+1	0,15	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
S_6	4,4835	36161	0,00117	HOMO-2 → LUMO+1	0,41	π(ph2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
S_7	4,4864	36186	0,01818	HOMO-1 → LUMO+2	0,36	π(ph1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/d*(Ir)
S_8	4,5139	36407	0,01157	HOMO → LUMO+2	0,18	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ d*(Ir)
				HOMO-2 → LUMO+1	0,17	π(ph2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
S_9	4,5296	36534	0,01894	HOMO → LUMO+3	0,45	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir)
S_{10}	4,5429	36641	0,00506	HOMO-2 → LUMO+3	0,59	π(ph2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/d*(Ir)

S_{11}	4,5655	36823	0,57017	HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+3 HOMO → LUMO	0,21 0,18 0,13	π(ph2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ d*(Ir) π(ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
S_{12}	4,8502	39119	0,00322	HOMO → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+3 HOMO → LUMO HOMO-2 → LUMO+2	0,20 0,16 0,14 0,13	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(ph2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ d*(Ir)
S_{13}	4,9887	40237	0,10381	HOMO-4 → LUMO	0,40	π(NHC2, ph2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
S_{14}	5,0121	40425	0,10694	HOMO-5 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO+3	0,41 0,11	π(NHC1, ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir)
S_{15}	5,0797	40971	0,18563	HOMO-3 → LUMO HOMO-3 → LUMO+1	0,33 0,14	π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)
S_{16}	5,1181	41280	0,01657	HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO	0,36 0,16	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1) π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)
S_{17}	5,2254	42146	0,05212	HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-4 → LUMO	0,39 0,11	π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)/ d*(Ir) π(NHC2, ph2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
S_{18}	5,2496	42341	0,05745	HOMO-3 → LUMO+3 HOMO-5 → LUMO+1	0,39 0,12	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir) π(NHC1, ph1)/d(Ir) → π*(ph, NHC)

S_{19}	5,3267	42963	0,00104	HOMO → LUMO+13	0,38	π(ph, NHC)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)
S_{20}	5,3416	43083	0,00010	HOMO-7 → LUMO	0,75	σ(ph, Ir) → π*(ph2, NHC2)
S_{21}	5,3799	43391	0,00135	HOMO-7 → LUMO+1	0,77	σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)
S_{22}	5,4095	43631	0,02895	HOMO-1 → LUMO+13	0,34	π(ph1)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)
S_{23}	5,4253	43758	0,03724	HOMO-2 → LUMO+13	0,33	π(ph2)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)
S_{24}	5,4733	44145	0,00449	HOMO-7 → LUMO+2	0,66	σ(ph, Ir) → π*(ph2, NHC2)/d*(Ir)
S_{25}	5,5009	44368	0,02135	HOMO-4 → LUMO+2 HOMO-5 → LUMO+3 HOMO-7 → LUMO+3	0,19 0,15 0,14	π(NHC2, ph2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ d*(Ir) π(NHC1, ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir) σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)/d*(Ir)
S_{26}	5,5190	44514	0,00872	HOMO-7 → LUMO+3	0,64	σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)/d*(Ir)
S_{27}	5,5629	44868	0,01272	HOMO-6 → LUMO HOMO-3 → LUMO	0,38 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)
S_{28}	5,6100	45248	0,00403	HOMO-5 → LUMO	0,50	π(NHC1, ph1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
S_{29}	5,6167	45302	0,01025	HOMO-6 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO+1	0,17 0,14	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)
S_{30}	5,6470	45546	0,01390	HOMO-6 → LUMO+1 HOMO-5 → LUMO+3	0,22 0,10	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(NHC1, ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir)
S_{31}	5,6703	45734	0,69410	HOMO-1 → LUMO+4 HOMO-1 → LUMO+8	0,10 0,10	π(ph1)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1) π(ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)

S_{32}	5,6783	45799	0,06581	HOMO-4 → LUMO+1	0,46	π(NHC2, ph2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
S_{33}	5,6877	45874	0,03648	HOMO-6 → LUMO+2	0,26	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ d*(Ir)
S_{34}	5,6992	45967	0,00329	HOMO-5 → LUMO+2 HOMO-6 → LUMO+3	0,19 0,11	π(NHC1, ph1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir)
S_{35}	5,7055	46018	0,00595	HOMO-5 → LUMO+2	0,23	π(NHC1, ph1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/d*(Ir)
S_{36}	5,7466	46349	0,00349	HOMO-4 → LUMO+3	0,48	π(NHC2, ph2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir)
S_{37}	5,7601	46458	0,19924	-	-	
S_{38}	5,7732	46564	0,22745	-	-	
S_{39}	5,7895	46695	0,03561	HOMO-1 → LUMO+5 HOMO-1 → LUMO+6	0,20 0,17	π(ph1)/d(Ir) → π*(NHC) π(ph1)/d(Ir) → π*(NHC1/2, ph1)
S_{40}	5,8142	46895	0,01379	HOMO-2 → LUMO+4 HOMO-2 → LUMO+8	0,31 0,28	π(ph2)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1) π(ph2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)

Tabelle 34: Triplett-Anregungen ausgehend von der S_0-Geometrie in MeCN

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang bzgl. S_0	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
T_1	0	0		HOMO → LUMO	0,31	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
				HOMO-3 → LUMO	0,29	π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)
				HOMO-2 → LUMO+2	0,12	π(ph2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ d*(Ir)
T_2	0,0185	149	0,00000	HOMO → LUMO+1	0,31	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
				HOMO-3 → LUMO+1	0,30	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)
				HOMO-1 → LUMO+3	0,13	π(ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir)
T_3	0,3553	2865	0,00022	HOMO-2 → LUMO+1	0,58	π(ph2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
T_4	0,3565	2876	0,00003	HOMO-1 → LUMO+1	0,59	π(ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
T_5	0,4829	3895	0,00017	HOMO-2 → LUMO+2	0,47	π(ph2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ d*(Ir)
T_6	0,5092	4107	0,00006	HOMO-1 → LUMO+3	0,48	π(ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir)
				HOMO-2 → LUMO+2	0,11	π(ph2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ d*(Ir)
T_7	0,6879	5548	0,00007	HOMO → LUMO+2	0,27	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ d*(Ir)
				HOMO-4 → LUMO	0,15	π(NHC2, ph2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
				HOMO-2 → LUMO	0,12	π(ph2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
T_8	0,7308	5894	0,00000	HOMO → LUMO+3	0,22	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir)
				HOMO-5 → LUMO+1	0,18	π(NHC1, ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)

T_9	0,8329	6718	0,00221	HOMO-6 → LUMO	0,14	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
T_{10}	0,8486	6844	0,00063	HOMO-6 → LUMO+1 HOMO-5 → LUMO+4	0,12 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(NHC1, ph1)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1)
T_{11}	0,8786	7087	0,00005	HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO	0,31 0,29	π(ph1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ d*(Ir) π(ph1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
T_{12}	0,9225	7440	0,00000	HOMO → LUMO+3	0,17	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir)
T_{13}	0,9322	7518	0,00061	HOMO → LUMO+2 HOMO-4 → LUMO+9	0,14 0,14	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ d*(Ir) π(NHC2, ph2)/d(Ir) → π*(NHC2)
T_{14}	0,9546	7699	0,00004	HOMO-1 → LUMO HOMO-1 → LUMO+2	0,29 0,24	π(ph1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(ph1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/d*(Ir)
T_{15}	0,9739	7855	0,00000	HOMO-2 → LUMO+3	0,61	π(ph2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir)
T_{16}	0,9828	7927	0,00014	HOMO-2 → LUMO+1	0,60	π(ph2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
T_{17}	1,0729	8654	0,00018	HOMO-4 → LUMO+2 HOMO → LUMO+9	0,11 0,10	π(NHC2, ph2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC2)
T_{18}	1,1686	9425	0,00012	HOMO-5 → LUMO+3	0,15	π(NHC1, ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir)
T_{19}	1,2862	10374	0,00013	HOMO-6 → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO+2	0,16 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)/ d*(Ir)

T_{20}	1,3022	10503	0,00001	HOMO → LUMO+8 HOMO-6 → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO+8	0,15 0,15 0,14 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph, NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(ph, NHC)
T_{21}	1,3697	11047	0,00068	HOMO-2 → LUMO+6 HOMO-2 → LUMO+2	0,20 0,10	π(ph2)/d(Ir) → π*(NHC1/2, ph1) π(ph2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ d*(Ir)
T_{22}	1,4164	11424	0,00051	HOMO-1 → LUMO+8 HOMO-5 → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO+4	0,30 0,11 0,10	π(ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(NHC1, ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir) π(ph1)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1)
T_{23}	1,5013	12109	0,00955	HOMO-1 → LUMO+14	0,15	π(ph1)/d(Ir) → σ*(Ir, ph, NHC)
T_{24}	1,5264	12311	0,00506	HOMO-2 → LUMO+14	0,15	π(ph2)/d(Ir) → σ*(Ir, ph, NHC)
T_{25}	1,5280	12324	0,00642	HOMO-2 → LUMO+14	0,16	π(ph2)/d(Ir) → σ*(Ir, ph, NHC)
T_{26}	1,5804	12746	0,00354	HOMO → LUMO+1 HOMO-5 → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO+1	0,18 0,12 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(NHC1, ph1)/d(Ir) → π*(h1, NHC1)/ d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(ph, NHC)
T_{27}	1,6121	13003	0,01031	HOMO → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO+2	0,14 0,12	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)/d*(Ir)

T_{28}	1,6292	13141	0,00002	HOMO → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO+3 HOMO-5 → LUMO+1	0,18 0,17 0,16	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir) π(NHC1, ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
T_{29}	1,6917	13645	0,00002	HOMO → LUMO+14	0,36	π(ph, NHC)/d(Ir) → σ*(Ir, ph, NHC)
T_{30}	1,7151	13833	0,01800	HOMO-4 → LUMO HOMO-3 → LUMO+2	0,17 0,12	π(NHC2, ph2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)/ d*(Ir)
T_{31}	1,7297	13951	0,00011	HOMO-5 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO+3	0,16 0,11	π(NHC1, ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir)
T_{32}	1,7821	14374	0,00002	HOMO-7 → LUMO+2 HOMO-7 → LUMO	0,67 0,12	σ(ph, Ir) → π*(ph2, NHC2)/d*(Ir) σ(ph, Ir) → π*(ph2, NHC2)
T_{33}	1,8359	14807	0,00000	HOMO-7 → LUMO+3	0,79	σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)/d*(Ir)
T_{34}	1,8514	14932	0,00008	HOMO-7 → LUMO HOMO-7 → LUMO+1	0,59 0,15	σ(ph, Ir) → π*(ph2, NHC2) σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)
T_{35}	1,8880	15228	0,00001	HOMO-7 → LUMO+1	0,66	σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)
T_{36}	2,0413	16464	0,00900	HOMO-3 → LUMO HOMO-6 → LUMO	0,15 0,13	π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
T_{37}	2,1071	16995	0,00093	HOMO-5 → LUMO	0,35	π(NHC1, ph1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
T_{38}	2,1108	17025	0,00009	HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-5 → LUMO+3	0,14 0,10	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1) π(NHC1, ph1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir)

T_{39}	2,1192	17093	0,00110	HOMO-6 → LUMO+2	0,12	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ d*(Ir)
T_{40}	2,1504	17344	0,00003	HOMO-6 → LUMO+3	0,10	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ d*(Ir)

Tabelle 35: Singulett-Anregungen ausgehend von der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
1A'	0,0000	0		GS	0,92	
2A'	3,8538	31083	0,10392	HOMO → LUMO+1	0,65	π(ph2, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
3A'	3,8895	31371	0,01498	HOMO → LUMO	0,64	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
1A"	3,9843	32136	0,07758	HOMO-2 → LUMO	0,62	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
2A"	4,0253	32466	0,00000	HOMO → LUMO+2	0,73	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/σ*(NHC1)
4A'	4,1489	33463	0,12002	HOMO → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO	0,60 0,13	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
5A'	4,3134	34790	0,16319	HOMO-1 → LUMO HOMO → LUMO+3	0,49 0,12	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
3A"	4,3254	34887	0,00068	HOMO-1 → LUMO+2	0,59	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
6A'	4,4238	35681	0,00245	HOMO-1 → LUMO+3	0,65	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
7A'	4,4802	36136	0,29777	HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+1	0,33 0,29	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
4A"	4,6374	37403	0,00000	HOMO-2 → LUMO+3 HOMO-6 → LUMO+3	0,61 0,13	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)

5A"	4,6519	37520	0,01092	HOMO-2 → LUMO+1 HOMO-6 → LUMO+1	0,52 0,11	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph1, NHC1)
8A'	4,6983	37894	0,01545	HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+1	0,23 0,20	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
6A"	4,7843	38588	0,01988	HOMO → LUMO+12 HOMO-3 → LUMO+2	0,28 0,13	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → σ*(NHC)/d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
7A"	4,8160	38843	0,07315	HOMO-6 → LUMO HOMO → LUMO+12	0,36 0,11	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC2, ph2)
9A'	4,8269	38931	0,19555	HOMO-3 → LUMO	0,56	π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)
10A'	4,9190	39675	0,11017	HOMO-4 → LUMO+1	0,33	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)
8A"	4,9883	40234	0,00000	HOMO-7 → LUMO	0,83	σ(ph, Ir) → π*(ph2, NHC2)
9A"	5,0424	40670	0,09293	HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-6 → LUMO	0,47 0,12	π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(NHC2, ph2)/d(Ir)/ σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)
11A'	5,0932	41080	0,01160	HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-5 → LUMO+1	0,38 0,15	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
10A"	5,1211	41305	0,00000	HOMO-1 → LUMO+12 HOMO-1 → LUMO+19	0,38 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → σ*(NHC)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)

12A'	5,1776	41760	0,05661	HOMO-3 → LUMO+3	0,43	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
13A'	5,2259	42150	0,00075	HOMO-7 → LUMO+2	0,64	σ(ph, Ir) → π*(ph2, NHC2)/σ*(NHC1)
14A'	5,2619	42440	0,01564	HOMO-5 → LUMO	0,57	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
15A'	5,2905	42671	0,01500	HOMO-4 → LUMO HOMO-7 → LUMO+2	0,45 0,12	π(NHC1, ph1)/d(Ir)/ σ(NHC2) → π*(ph2, NHC2) σ(ph, Ir) → π*(ph2, NHC2)/σ*(NHC1)
16A'	5,3430	43095	0,00058	HOMO-6 → LUMO+2	0,46	π(NHC2, ph2)/d(Ir)/ σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
17A'	5,3570	43207	0,00213	HOMO → LUMO+5 HOMO-2 → LUMO+12	0,22 0,16	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(NHC2) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → σ*(NHC)/d*(Ir)
18A'	5,3925	43493	0,00036	HOMO → LUMO+5 HOMO-2 → LUMO+12	0,23 0,17	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(NHC2) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → σ*(NHC)/d*(Ir)
11A"	5,4308	43802	0,00000	HOMO-4 → LUMO+2	0,65	π(NHC1, ph1)/d(Ir)/ σ(NHC2) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
12A"	5,4402	43878	0,00000	HOMO-7 → LUMO+1	0,82	σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)
19A'	5,4655	44082	0,43389	HOMO → LUMO+6 HOMO-3 → LUMO+1	0,32 0,22	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1) π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)
13A"	5,4663	44089	0,10301	HOMO-5 → LUMO+2	0,54	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)

14A"	5,4800	44199	0,00000	HOMO → LUMO+4 HOMO → LUMO+7	0,51 0,22	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2)
15A"	5,4905	44284	0,00075	HOMO-7 → LUMO+3	0,82	σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
20A'	5,5548	44803	0,02072	HOMO-5 → LUMO+1 HOMO → LUMO+9	0,30 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1)
21A'	5,5660	44893	0,00154	HOMO → LUMO+8 HOMO-5 → LUMO+3	0,29 0,16	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(NHC1) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
16A"	5,6545	45607	0,25960	HOMO-1 → LUMO+4	0,16	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2)
17A"	5,7110	46062	0,00000	HOMO-6 → LUMO+3 HOMO-2 → LUMO+3	0,58 0,16	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
18A"	5,7156	46100	0,01049	HOMO-6 → LUMO+1 HOMO-2 → LUMO+1	0,44 0,17	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph1, NHC1) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
19A"	5,7386	46285	0,00000	HOMO → LUMO+7 HOMO → LUMO+4	0,51 0,22	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2)
20A"	5,7851	46660	0,06403	HOMO-2 → LUMO+5	0,28	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2)

Tabelle 36: Triplett-Anregungen ausgehend von der S_1 A´-Geometrie im Vakuum

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang bzgl. S_0	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
1A'	0,0000	0		HOMO-3 → LUMO HOMO-1 → LUMO	0,38 0,35	π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
2A'	0,2070	1669	0,00000	HOMO → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO+1	0,37 0,19	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
3A'	0,3950	3186	0,00000	HOMO → LUMO+1	0,77	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
1A"	0,5107	4119	0,00020	HOMO-2 → LUMO HOMO-1 → LUMO+2	0,61 0,11	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
4A'	0,5671	4574	0,00000	HOMO → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO+1	0,34 0,26 0,15	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)
5A'	0,6469	5218	0,00001	HOMO → LUMO	0,68	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
2A"	0,7348	5927	0,00000	HOMO → LUMO+2	0,71	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
6A'	0,8089	6524	0,00148	HOMO-2 → LUMO+2	0,64	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
3A"	0,8567	6910	0,00064	HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-2 → LUMO	0,29 0,17	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)

7A'	0,9163	7390	0,00000	HOMO-1 → LUMO+3 HOMO-4 → LUMO+1	0,38 0,15	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(NHC1, ph1)/d(Ir)/ σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)
8A'	0,9897	7983	0,00355	HOMO-5 → LUMO HOMO-8 → LUMO HOMO-6 → LUMO+2	0,23 0,11 0,10	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(NHC) → π*(ph2, NHC2) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
9A'	1,1246	9071	0,00009	HOMO-5 → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO+9 HOMO-8 → LUMO+1	0,18 0,13 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(NHC1, ph1) π(NHC) → π*(ph1, NHC1)
4A"	1,1255	9077	0,00121	HOMO-6 → LUMO+5 HOMO-1 → LUMO+2	0,20 0,12	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
10A'	1,1996	9676	0,00000	HOMO-4 → LUMO+8 HOMO-1 → LUMO+3	0,18 0,14	π(NHC1, ph1)/d(Ir)/σ(NHC2) → π*(NHC1) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/σ*(NHC2)/d *(Ir)
11A'	1,2411	10011	0,00075	HOMO-6 → LUMO+4 HOMO-1 → LUMO+5 HOMO-6 → LUMO+2	0,17 0,16 0,13	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(NHC2, ph2) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC2) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)

5A"	1,2616	10176	0,00006	HOMO → LUMO+12 HOMO → LUMO+19	0,41 0,12	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → σ*(NHC)/d*(Ir) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)
12A'	1,3273	10706	0,00000	HOMO → LUMO+6 HOMO → LUMO+9 HOMO → LUMO+3	0,35 0,19 0,12	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
6A"	1,3425	10828	0,00000	HOMO-2 → LUMO+3 HOMO-6 → LUMO+3 HOMO-10 → LUMO+3	0,58 0,15 0,11	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph2, NHC2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
13A'	1,4128	11395	0,00001	HOMO-4 → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO+8	0,22 0,13	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC1)
7A"	1,4140	11405	0,00028	HOMO-2 → LUMO+1 HOMO-6 → LUMO+1	0,54 0,12	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph1, NHC1)
8A"	1,4955	12062	0,00325	HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-5 → LUMO+2	0,21 0,18	π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)

14A'	1,5583	12569	0,01345	HOMO-6 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO HOMO-3 → LUMO	0,27 0,25 0,15	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)
15A'	1,5675	12643	0,00001	HOMO-1 → LUMO+6 HOMO-5 → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO+6	0,18 0,13 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(NHC1, ph1)
9A"	1,6489	13299	0,00679	HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-6 → LUMO	0,24 0,21 0,16	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)
16A'	1,7193	13867	0,00719	HOMO-2 → LUMO+7 HOMO-2 → LUMO+4 HOMO-10 → LUMO+2	0,29 0,14 0,13	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2) π(ph2, NHC2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
10A"	1,7517	14129	0,00000	HOMO-1 → LUMO+12 HOMO-7 → LUMO	0,31 0,13	π(ph, NHC)/d(Ir) → σ*(NHC)/d*(Ir) σ(ph, Ir) → π*(ph2, NHC2)
11A"	1,7626	14216	0,00000	HOMO-7 → LUMO	0,71	σ(ph, Ir) → π*(ph2, NHC2)
17A'	1,7706	14281	0,00000	HOMO-2 → LUMO+12	0,23	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → σ*(INHC)/d*(Ir)
18A'	1,8053	14561	0,00003	HOMO → LUMO+8	0,11	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(NHC1)

12A"	1,8143	14633	0,01516	HOMO-6 → LUMO HOMO-10 → LUMO HOMO-3 → LUMO+2	0,17 0,14 0,11	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2) π(ph2, NHC2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
19A'	1,8242	14713	0,00001	HOMO-7 → LUMO+2	0,74	σ(ph, Ir) → π*(ph2, NHC2)/σ*(NHC1)
20A'	1,8419	14856	0,00023	HOMO-1 → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO+1	0,24 0,23 0,15	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)
13A"	2,1224	17119	0,00002	HOMO-7 → LUMO+3	0,81	σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)/σ*(NHC2)/d *(Ir)
14A"	2,1562	17391	0,00000	HOMO-4 → LUMO+2 HOMO → LUMO+2	0,56 0,11	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
15A"	2,1759	17550	0,00118	HOMO-5 → LUMO+2	0,32	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
16A"	2,2182	17891	0,00000	HOMO-7 → LUMO+1	9,83	σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)
17A"	2,2835	18418	0,00000	HOMO → LUMO+4 HOMO → LUMO+7	0,47 0,21	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2)
18A"	2,4097	19436	0,00411	HOMO → LUMO+15	0,26	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(ph)
19A"	2,4429	19703	0,01251	HOMO-2 → LUMO+5	0,26	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2)

20A"	2,4712	19932	0,00000	HOMO-6 → LUMO+3	0,55	π(NHC2, ph2)/d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
				HOMO-2 → LUMO+3	0,20	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)

Tabelle 37: Singulett-Anregungen ausgehend von der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
1A'	0,0000	0		GS	0,92	
1A"	3,7418	30179	0,11521	HOMO → LUMO	0,73	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
2A'	4,1107	33155	0,07868	HOMO-2 → LUMO+1	0,57	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
3A'	4,1713	33644	0,00494	HOMO → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO	0,62 0,13	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
2A"	4,2014	33886	0,00000	HOMO → LUMO+2	0,71	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
3A"	4,2314	34128	0,00155	HOMO → LUMO+1	0,67	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
4A"	4,3686	35235	0,00142	HOMO-1 → LUMO+3	0,69	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
4A'	4,3753	35289	0,51522	HOMO → LUMO+3	0,52	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/ d*(Ir)
5A'	4,3773	35305	0,00315	HOMO-2 → LUMO	0,60	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
6A'	4,4094	35564	0,00106	HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-2 → LUMO+1	0,53 0,10 0,10	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph1, NHC1,2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
7A'	4,4422	35829	0,01548	HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+1	0,43 0,27	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)

5A"	4,4900	36214	0,00000	HOMO-2 → LUMO+3 HOMO-6 → LUMO+3	0,64 0,11	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
8A'	4,7501	38312	0,07814	HOMO-1 → LUMO+1 HOMO-2 → LUMO+2	0,30 0,26	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
6A"	4,7658	38439	0,08274	HOMO-4 → LUMO HOMO-3 → LUMO+3	0,42 0,10	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
9A'	4,8714	39290	0,10521	HOMO-3 → LUMO HOMO-5 → LUMO	0,56 0,14	π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
10A'	5,0101	40409	0,11590	HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-6 → LUMO+1	0,24 0,16	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)
11A'	5,0392	40643	0,04234	HOMO → LUMO+13 HOMO-6 → LUMO+1 HOMO → LUMO+20	0,27 0,18 0,11	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → σ*(NHC)/d*(Ir) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1) π(ph2, NHC1,2)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)
7A"	5,0702	40894	0,09605	HOMO-3 → LUMO+3 HOMO-4 → LUMO	0,53 0,11	π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)

12A'	5,0849	41013	0,11159	HOMO-3 → LUMO+1	0,47	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)
8A"	5,1841	41813	0,00000	HOMO-7 → LUMO	0,81	σ(ph, Ir) → π*(ph2, NHC2)
13A'	5,2024	41960	0,02601	HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-6 → LUMO+1	0,33 0,14	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)
9A"	5,2041	41974	0,00000	HOMO-1 → LUMO+13 HOMO-1 → LUMO+20	0,34 0,14	π(ph, NHC)/d(Ir) → σ*(NHC)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)
10A"	5,3018	42762	0,00000	HOMO-7 → LUMO+1	0,82	σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)
11A"	5,3498	43149	0,00706	HOMO-7 → LUMO+2 HOMO-2 → LUMO+13	0,46 0,14	σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)/σ*(NHC2)/ d*(Ir) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → σ*(NHC)/d*(Ir)
14A'	5,3626	43252	0,09784	HOMO-4 → LUMO+3 HOMO-5 → LUMO	0,26 0,21	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
12A"	5,3693	43306	0,00828	HOMO-7 → LUMO+2 HOMO-2 → LUMO+13	0,29 0,19	σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)/σ*(NHC2)/ d*(Ir) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → σ*(NHC)/d*(Ir)
15A'	5,4012	43564	0,00006	HOMO-7 → LUMO+3	0,78	σ(ph, Ir) → π*(ph2, NHC2)/σ*(NHC1)/ d*(Ir)
16A'	5,4075	43614	0,00745	HOMO-5 → LUMO HOMO-4 → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO	0,29 0,19 0,16	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)

13A"	5,4386	43866	0,01813	HOMO → LUMO+6	0,40	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2)/d*(Ir)
17A'	5,4655	44082	0,21493	HOMO-6 → LUMO+2 HOMO → LUMO+4	0,25 0,25	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2)
18A'	5,4817	44213	0,00700	HOMO-5 → LUMO+1	0,46	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
19A'	5,4914	44291	0,00069	HOMO-6 → LUMO HOMO-2 → LUMO	0,56 0,13	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph2, NHC2) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
14A"	5,5369	44658	0,00576	HOMO-5 → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO+4 HOMO → LUMO+7	0,23 0,17 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC1)
15A"	5,5509	44771	0,00000	HOMO-4 → LUMO+2	0,62	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
20A'	5,5630	44869	0,10264	HOMO-5 → LUMO+2	0,52	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
16A"	5,5783	44992	0,00732	HOMO-4 → LUMO+1	0,60	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph1, NHC1)
17A"	5,5931	45111	0,00000	HOMO → LUMO+5 HOMO → LUMO+9	0,56 0,12	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1)

21A'	5,6138	45278	0,49604	HOMO-6 → LUMO+2 HOMO-4 → LUMO+3 HOMO → LUMO+8	0,20 0,11 0,11	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
18A"	5,6270	45385	0,00000	HOMO-6 → LUMO+3 HOMO-2 → LUMO+3	0,56 0,13	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
19A"	5,6729	45755	0,37089	HOMO-5 → LUMO+3	0,28	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
20A"	5,6985	45961	0,01316	HOMO → LUMO+7 HOMO → LUMO+6	0,41 0,14	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC1) π(ph2, NHC,2)/d(Ir) → π*(NHC2)/d*(Ir)

Tabelle 38: Triplett-Anregungen ausgehend von der S_1 A´´-Geometrie im Vakuum

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang bzgl. S_0	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
1A'	0,0000	0		HOMO-1 → LUMO HOMO-3 → LUMO	0,39 0,25	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)
2A'	0,1960	1581	0,00000	HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+1 HOMO-2 → LUMO+2	0,34 0,25 0,13	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
1A"	0,2208	1781	0,00006	HOMO → LUMO	0,77	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
3A'	0,4832	3897	0,00018	HOMO → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO	0,60 0,11	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
4A'	0,5677	4579	0,00000	HOMO-2 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+2	0,57 0,11 0,11	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
5A'	0,6945	5601	0,00000	HOMO-2 → LUMO+2	0,55	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
2A"	0,7754	6254	0,00013	HOMO-1 → LUMO+3 HOMO-4 → LUMO	0,38 0,18	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)
3A"	0,8404	6778	0,00000	HOMO → LUMO+2	0,69	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)

6A'	0,8898	7177	0,00000	HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-2 → LUMO+1 HOMO-6 → LUMO+1	0,27 0,18 0,12	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)
4A"	0,9207	7426	0,00018	HOMO → LUMO+1	0,62	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
7A'	0,9401	7583	0,00225	HOMO-5 → LUMO HOMO-8 → LUMO	0,21 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(NHC) → π*(ph2, NHC2)
8A'	1,0591	8542	0,00009	HOMO-5 → LUMO+1 HOMO-8 → LUMO+1 HOMO-6 → LUMO+9	0,18 0,11 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(NHC) → π*(ph1, NHC1) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(NHC1, ph1)
9A'	1,0777	8692	0,00002	HOMO-2 → LUMO HOMO-6 → LUMO	0,59 0,11	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph2, NHC2)
5A"	1,0856	8756	0,00067	HOMO-4 → LUMO+6 HOMO-1 → LUMO+3	0,18 0,16	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
10A'	1,1228	9056	0,00000	HOMO-6 → LUMO+7	0,20	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(NHC1)
6A"	1,1387	9184	0,00000	HOMO-2 → LUMO+3 HOMO-6 → LUMO+3	0,61 0,13	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)

11A'	1,2160	9808	0,00109	HOMO-1 → LUMO+6 HOMO-4 → LUMO+3	0,29 0,12	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC2)/d*(Ir) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
12A'	1,3009	10492	0,00224	HOMO → LUMO+8 HOMO → LUMO+4	0,27 0,26	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2)
13A'	1,3183	10633	0,00036	HOMO-6 → LUMO+2	0,20	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
14A'	1,4275	11514	0,00041	HOMO → LUMO+13 HOMO → LUMO+20	0,38 0,16	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → σ*(NHC)/d*(Ir) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)
7A"	1,4350	11574	0,00000	HOMO-5 → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO+4 HOMO-1 → LUMO+8	0,14 0,14 0,14 0,12	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
15A'	1,5212	12269	0,00000	HOMO-5 → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO+2	0,19 0,13	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
16A'	1,5909	12831	0,01387	HOMO-4 → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO HOMO-1 → LUMO	0,18 0,17 0,14	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)

17A'	1,6239	13097	0,00446	HOMO-2 → LUMO+5 HOMO-2 → LUMO+9	0,18 0,16	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1)
8A"	1,6380	13211	0,00003	HOMO-3 → LUMO+3	0,29	π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
9A"	1,6474	13287	0,02297	HOMO-4 → LUMO	0,30	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)
10A"	1,7226	13894	0,00021	HOMO-2 → LUMO+13 HOMO-2 → LUMO+20	0,25 0,11	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → σ*(NHC)/d*(Ir) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)
18A'	1,7279	13937	0,00012	HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO+2	0,28 0,25	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
19A'	1,7356	13999	0,00065	HOMO-1 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-6 → LUMO+2	0,28 0,15 0,12	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
11A"	1,7769	14331	0,00000	HOMO-1 → LUMO+13 HOMO-1 → LUMO+20	0,33 0,14	π(ph, NHC)/d(Ir) → σ*(NHC)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)
12A"	1,8832	15189	0,00000	HOMO-7 → LUMO+2	0,80	σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)/σ*(NHC2)/ d*(Ir)
13A"	1,8935	15272	0,00000	HOMO-7 →LUMO	0,84	σ(ph, Ir) → π*(ph2, NHC2)
20A'	1,9141	15438	0,00002	HOMO-6 → LUMO+1	0,19	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)
14A"	2,0091	16204	0,00000	HOMO-7 → LUMO+1	0,83	σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)

15A"	2,0951	16898	0,00492	HOMO → LUMO+6	0,37	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2)/d*(Ir)
16A"	2,1753	17545	0,00178	HOMO-5 → LUMO+3	0,24	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
17A"	2,2182	17891	0,00000	HOMO-4 → LUMO+2 HOMO → LUMO+2	0,50 0,12	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π(ph2, NHC1,2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
18A"	2,2692	18302	0,00120	HOMO-4 → LUMO+1 HOMO → LUMO+7	0,36 0,10	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph1, NHC1) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC1)
19A"	2,3094	18627	0,00000	HOMO-6 → LUMO+3 HOMO-2 → LUMO+3	0,53 0,17	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
20A"	2,3287	18782	0,00000	HOMO → LUMO+5 HOMO-4 → LUMO+2 HOMO → LUMO+9	0,50 0,12 0,11	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1)

Tabelle 39: Singulett-Anregungen ausgehend von der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
1A'	0	0		GS	0,91	
1A"	3,8007	30655	0,07852	HOMO-2 → LUMO HOMO → LUMO+2	0,63 0,11	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
2A'	4,0473	32643	0,39707	HOMO → LUMO	0,74	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
3A'	4,0556	32710	0,08761	HOMO-1 → LUMO+1	0,58	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
4A'	4,1217	33244	0,01266	HOMO-1 → LUMO	0,58	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
2A"	4,1777	33695	0,00501	HOMO → LUMO+2	0,66	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
5A'	4,3422	35022	0,00453	HOMO → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO+3	0,47 0,23	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
6A'	4,3488	35075	0,11675	HOMO → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO+1	0,32 0,19 0,19	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
3A"	4,3764	35298	0,00000	HOMO-1 → LUMO+2	0,66	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
7A'	4,4594	35967	0,09316	HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+3	0,39 0,31	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
4A"	4,4830	36158	0,00402	HOMO-2 → LUMO+1	0,61	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)

5A"	4,4880	36198	0,00000	HOMO-2 → LUMO+3	0,64	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
8A'	4,6083	37169	0,15102	HOMO-3 → LUMO HOMO-4 → LUMO	0,58 0,14	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
6A"	4,6572	37563	0,06725	HOMO-5 → LUMO HOMO-3 → LUMO+2	0,48 0,10	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
9A'	4,6692	37660	0,00187	HOMO → LUMO+1 HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+3	0,27 0,21 0,20	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(ph2, NHC1,2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
7A"	4,9342	39797	0,00000	HOMO-7 → LUMO	0,83	σ(ph, Ir) → π*(ph2, NHC2)
10A'	4,9399	39843	0,09130	HOMO-3 → LUMO+3 HOMO → LUMO+3	0,38 0,16	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
11A'	4,9402	39846	0,11060	HOMO-3 → LUMO+1 HOMO → LUMO+1	0,47 0,15	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
8A"	4,9690	40077	0,12535	HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-5 → LUMO	0,55 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)

12A'	5,0118	40423	0,02385	HOMO-6 → LUMO+1 HOMO → LUMO+3	0,37 0,12	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
13A'	5,1699	41698	0,00725	HOMO-4 → LUMO HOMO-3 → LUMO	0,48 0,16	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
9A"	5,2678	42488	0,00000	HOMO → LUMO+13 HOMO → LUMO+20	0,29 0,14	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)
14A'	5,2945	42703	0,00057	HOMO-6 → LUMO HOMO-1 → LUMO	0,56 0,11	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph2, NHC2) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
10A"	5,3171	42885	0,02034	HOMO → LUMO+9 HOMO → LUMO+5 HOMO-9 → LUMO	0,15 0,12 0,10	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2) π(ph2, NHC2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)
11A"	5,3189	42900	0,00000	HOMO-7 → LUMO+1	0,82	σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)
15A'	5,3539	43182	0,00460	HOMO-5 → LUMO+2 HOMO-4 → LUMO+1 HOMO-6 → LUMO+3	0,26 0,20 0,13	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
16A'	5,3653	43274	0,02262	HOMO-4 → LUMO+1 HOMO-5 → LUMO+2	0,37 0,24	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)

17A'	5,3937	43503	0,00054	HOMO-7 → LUMO+2	0,76	σ(ph, Ir) → π*(ph2, NHC2)/σ*(NHC1)
12A"	5,4114	43646	0,00866	HOMO-7 → LUMO+3	0,72	σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)/σ*(NHC2)/ d*(Ir)
18A'	5,4223	43734	0,00056	HOMO-2 → LUMO+13 HOMO-2 → LUMO+20	0,31 0,16	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC) π(ph2, NHC1,2)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)
13A"	5,4405	43880	0,04863	HOMO-1 → LUMO+13 HOMO-1 → LUMO+20	0,23 0,11	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)
19A'	5,4867	44253	0,00102	HOMO → LUMO+6 HOMO-3, HOMO → LUMO, LUMO+1 HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO+3	0,22 0,14 0,12	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir), π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2), π*(ph1, NHC1) π(ph1, NHC1)/d(Ir), π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2), π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
20A'	5,4980	44345	0,11837	HOMO-4 → LUMO+3	0,52	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
14A"	5,5278	44585	0,21541	HOMO-4 → LUMO+2 HOMO-2 → LUMO+6 HOMO-5 → LUMO	0,28 0,11 0,10	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2)/d*(Ir) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)
21A'	5,5313	44613	0,00232	HOMO-1, HOMO → LUMO, LUMO+3 HOMO-3, HOMO → LUMO, LUMO+1	0,15 0,15	π(ph1, NHC1)/d(Ir), π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2), π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir), π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2), π*(ph1, NHC1)

				HOMO-6 → LUMO+3	0,13	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
15A"	5,5834	45033	0,00000	HOMO-6 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+2	0,60 0,11	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
16A"	5,6202	45330	0,00003	HOMO-5 → LUMO+1 HOMO-2 → LUMO+1	0,57 0,12	π(NHC2, ph2)/d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph1, NHC1) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
17A"	5,6351	45450	0,00000	HOMO-5 → LUMO+3 HOMO-2 → LUMO+3	0,60 0,11	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
18A"	5,6868	45867	0,18235	HOMO-2 → LUMO+6 HOMO-4 → LUMO+2 HOMO → LUMO+5	0,25 0,21 0,17	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2)
19A"	5,7364	46267	0,10398	HOMO → LUMO+5 HOMO-2 → LUMO+6	0,29 0,15	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2)/d*(Ir)
20A"	5,8542	47217	0,00000	HOMO-2 → LUMO+4	0,60	π(ph2, NHC1,2)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1)

Tabelle 40: Triplett-Anregungen ausgehend von der T_1 A´-Geometrie im Vakuum

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang bzgl. S_0	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
1A'	0	0		HOMO → LUMO	0,70	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
2A'	0,6579	5306	0,00000	HOMO-3 → LUMO+1	0,46	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
				HOMO-1 → LUMO+3	0,15	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
				HOMO → LUMO+1	0,10	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
1A"	0,7190	5800	0,00065	HOMO-2 → LUMO	0,65	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
				HOMO → LUMO+2	0,15	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
3A'	0,9632	7768	0,00000	HOMO-1 → LUMO+1	0,66	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
				HOMO-3 → LUMO+3	0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
4A'	1,1090	8944	0,00003	HOMO-1 → LUMO+3	0,52	π(ph1, NHC1)/d(Ir) π*(ph1, NHC1)→ π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
				HOMO-3 → LUMO+1	0,12	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
2A"	1,1142	8987	0,00282	HOMO → LUMO+2	0,43	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
				HOMO-2 → LUMO	0,15	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
				HOMO-5 → LUMO	0,12	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)
5A'	1,2309	9928	0,00289	HOMO-2 → LUMO+2	0,45	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
6A'	1,2638	10193	0,00001	HOMO-1 → LUMO	0,56	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)

7A'	1,2790	10316	0,00049	HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-4 → LUMO	0,29 0,15	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
8A'	1,2907	10410	0,00000	HOMO-3 → LUMO+3 HOMO → LUMO+3	0,22 0,19	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
3A"	1,4565	11747	0,00000	HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-6 → LUMO+2	9,65 0,11	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
4A"	1,4748	11895	0,00323	HOMO-5 → LUMO HOMO → LUMO+2 HOMO → LUMO+5 HOMO-5 → LUMO+6 HOMO-4 → LUMO+5	0,15 0,12 0,11 0,11 0,10	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2)
9A'	1,4887	12007	0,00017	HOMO-4 → LUMO+1 HOMO-8 → LUMO+1 HOMO-6 → LUMO+8	0,19 0,12 0,12	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(NHC) → π*(ph1, NHC1) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(NHC1, ph1)
10A'	1,5516	12515	0,00001	HOMO-6 → LUMO+7	0,17	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(NHC)

5A"	1,5603	12584	0,00000	HOMO-2 → LUMO+3 HOMO-5 → LUMO+3	0,63 0,12	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
6A"	1,6089	12976	0,00016	HOMO-2 → LUMO+1	0,59	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
11A'	1,6204	13069	0,00222	HOMO → LUMO+6 HOMO-5 → LUMO+5 HOMO-4 → LUMO+6	0,21 0,18 0,11	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2)/d*(Ir) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(NHC2, ph2) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC2)/d*(Ir)
12A'	1,7179	13856	0,00002	HOMO-6 → LUMO+3	0,16	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
7A"	1,7892	14431	0,00545	HOMO → LUMO+9 HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-4 → LUMO+2	0,20 0,17 0,17	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
13A'	1,8846	15201	0,00710	HOMO-3 → LUMO HOMO-5 → LUMO+2	0,34 0,26	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
14A'	1,9417	15661	0,00105	HOMO → LUMO+1 HOMO-6 → LUMO+3	0,29 0,20	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)

15A'	1,9768	15944	0,00014	HOMO-3 → LUMO+3 HOMO-4 → LUMO+3 HOMO → LUMO+3	0,24 0,16 0,12	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
16A'	1,9890	16042	0,00015	HOMO → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO+4	0,32 0,14	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1)
17A'	1,9901	16051	0,00023	HOMO-1 → LUMO+4 HOMO → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+8	0,23 0,15 0,13	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1)
8A"	1,9930	16075	0,01484	HOMO → LUMO+9 HOMO-5 → LUMO HOMO-9 → LUMO	0,18 0,17 0,13	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2) π(ph2, NHC2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)
9A"	2,0285	16361	0,00323	HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-5 → LUMO	0,36 0,16	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)
10A"	2,0771	16753	0,00000	HOMO-7 → LUMO	0,84	σ(ph, Ir) → π*(ph2, NHC2)
18A'	2,1038	16968	0,00292	HOMO-2 → LUMO+9 HOMO-2 → LUMO+5 HOMO-9 → LUMO+2	0,39 0,11 0,10	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2) π(ph2, NHC2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)

11A"	2,2022	17762	0,00001	HOMO-1 → LUMO+13 HOMO-1 → LUMO+20	0,32 0,18	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)
19A'	2,2089	17816	0,00010	HOMO-2 → LUMO+13 HOMO-2 → LUMO+20	0,33 0,18	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)
20A'	2,2924	18489	0,00002	HOMO-6 → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+6	0,19 0,11	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(NHC2)/d*(Ir)
12A"	2,3100	18631	0,00000	HOMO → LUMO+13 HOMO → LUMO+20	0,26 0,13	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)
13A"	2,4000	19358	0,00000	HOMO-7 → LUMO+3	0,79	σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)/σ*(NHC2)/d*(Ir)
14A"	2,4713	19932	0,00000	HOMO-7 → LUMO+1	0,83	σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)
15A"	2,5097	20242	0,00152	HOMO-4 → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO+2	0,23 0,10	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)
16A"	2,6817	21629	0,00740	HOMO-2 → LUMO+6	0,46	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2)/d*(Ir)
17A"	2,7045	21813	0,00000	HOMO-6 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+2	0,55 0,14	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)

18A"	2,7707	22347	0,00000	HOMO-5 → LUMO+3 HOMO-2 → LUMO+3	0,54 0,14	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
19A"	2,7884	22490	0,00047	HOMO-5 → LUMO+1 HOMO-2 → LUMO+1	0,56 0,14	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph1, NHC1) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
20A"	2,9506	23798	0,00126	HOMO → LUMO+5 HOMO-2 → LUMO+7	0,18 0,16	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC)

Tabelle 41: Singulett-Anregungen ausgehend von der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
1A'	0,0000	0		GS	0,92	
1A"	3,7042	29876	0,11545	HOMO → LUMO	0,73	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
2A'	4,1054	33112	0,08192	HOMO-2 → LUMO+1	0,59	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
3A'	4,1523	33490	0,00389	HOMO → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO	0,63 0,13	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
2A"	4,2059	33923	0,00000	HOMO → LUMO+2	0,72	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
3A"	4,2280	34101	0,00155	HOMO → LUMO+1	0,68	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
4A"	4,3635	35194	0,00091	HOMO-1 → LUMO+3	0,70	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
4A'	4,3668	35221	0,00281	HOMO-2 → LUMO	0,61	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
5A'	4,3732	35272	0,50432	HOMO-1 → LUMO	0,52	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
6A'	4,4114	35580	0,00158	HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO+2	0,54 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
7A'	4,4388	35801	0,02052	HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+1	0,43 0,27	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)

5A"	4,4837	36163	0,00000	HOMO-2 →LUMO+3 HOMO-6 → LUMO+3	0,65 0,10	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
8A'	4,7408	38237	0,07944	HOMO-1 → LUMO+1 HOMO-2 → LUMO+2	0,30 0,26	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
6A"	4,7914	38645	0,10153	HOMO-5 → LUMO HOMO-3 → LUMO+3	0,39 0,12	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
9A'	4,8653	39242	0,10518	HOMO-3 → LUMO HOMO-4 → LUMO	0,57 0,14	π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
10A'	5,0202	40490	0,14015	HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-6 → LUMO+1 HOMO-4 → LUMO+2	0,26 0,19 0,10	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
11A'	5,0661	40861	0,02216	HOMO → LUMO+13 HOMO-6 → LUMO+1 HOMO → LUMO+20	0,29 0,15 0,12	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → σ*(NHC)/d*(Ir) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)
7A"	5,0735	40920	0,08725	HOMO-3 → LUMO+3 HOMO-5 → LUMO	0,53 0,13	π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)

12A'	5,0825	40993	0,11404	HOMO-3 → LUMO+1	0,48	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)
8A"	5,1732	41725	0,00000	HOMO-7 → LUMO	0,83	σ(ph, Ir) → π*(ph2, NHC2)
13A'	5,2091	42015	0,02103	HOMO-3 → LUMO+2 HOMO-6 → LUMO+1 HOMO → LUMO+13	0,30 0,13 0,12	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → σ*(NHC)/ d*(Ir)
9A"	5,2410	42271	0,00000	HOMO-1 → LUMO+13 HOMO-1 → LUMO+20	0,36 0,15	π(ph, NHC)/d(Ir) → σ*(NHC)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)
10A"	5,2847	42624	0,00000	HOMO-7 → LUMO+1	0,83	σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)
11A"	5,3487	43140	0,00137	HOMO-7 → LUMO+2	0,74	σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)/σ*(NHC2)/d* (Ir)
14A'	5,3588	43222	0,09533	HOMO-4 → LUMO HOMO-5 → LUMO+3	0,29 0,18	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
15A'	5,3916	43486	0,00012	HOMO-7 → LUMO+3	0,79	σ(ph, Ir) → π*(ph2, NHC2)/σ*(NHC1)/d* (Ir)
12A"	5,4011	43563	0,00901	HOMO-2 → LUMO+13 HOMO-2 → LUMO+20	0,32 0,14	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → σ*(NHC)/d*(Ir) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)
16A'	5,4112	43644	0,03139	HOMO-5 → LUMO+3 HOMO-4 → LUMO HOMO-3 → LUMO	0,24 0,22 0,17	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)

13A"	5,4372	43854	0,01317	HOMO → LUMO+6	0,43	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2)/d*(Ir)
17A'	5,4572	44016	0,24211	HOMO → LUMO+4 HOMO-6 → LUMO+2 HOMO → LUMO+8	0,25 0,18 0,11	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
18A'	5,4774	44178	0,01057	HOMO-4 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO+1	0,44 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)
19A'	5,4917	44294	0,00068	HOMO-6 → LUMO HOMO-2 → LUMO	0,57 0,12	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph2, NHC2) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
14A"	5,5325	44622	0,00857	HOMO-4 → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO+4 HOMO → LUMO+7	0,21 0,17 0,12	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC1)
15A"	5,5645	44880	0,00000	HOMO-5 → LUMO+2	0,62	π(NHC2, ph2)/d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
20A'	5,5658	44891	0,10033	HOMO-4 → LUMO+2	0,53	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
16A"	5,5870	45063	0,01154	HOMO-5 → LUMO+1	0,58	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph1, NHC1)
17A"	5,5907	45092	0,00000	HOMO → LUMO+5 HOMO → LUMO+9	0,58 0,12	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1)

21A'	5,6165	45300	0,48443	HOMO-6 → LUMO+2 HOMO → LUMO+8 HOMO-5 → LUMO+3	0,21 0,12 0,11	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
18A"	5,6299	45408	0,00000	HOMO-6 → LUMO+3 HOMO-2 → LUMO+3	0,56 0,12	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
19A"	5,6680	45716	0,37282	HOMO-4 → LUMO+3	0,30	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
20A"	5,6947	45931	0,01860	HOMO → LUMO+7	0,44	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC1)

Tabelle 42: Triplett-Anregungen ausgehend von der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang bzgl. S_0	Beitrag Wellen-funktion	Art des Übergangs
1A'	0,0000	0		HOMO-1 → LUMO HOMO-3 → LUMO HOMO → LUMO+3	0,38 0,24 0,14	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/ d*(Ir)
1A"	0,2023	1631	0,00006	HOMO → LUMO	0,78	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
2A'	0,2231	1800	0,00000	HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+1 HOMO-2 → LUMO+2	0,34 0,25 0,13	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
3A'	0,4727	3813	0,00016	HOMO → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO	0,58 0,13	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/σ*(NHC1)/ d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
4A'	0,5854	4722	0,00000	HOMO-2 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO+2	0,59 0,11	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
5A'	0,7174	5786	0,00000	HOMO-2 → LUMO+2	0,55	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
2A"	0,8154	6577	0,00014	HOMO-1 → LUMO+3 HOMO-5 → LUMO	0,40 0,17	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)
3A"	0,8788	7088	0,00000	HOMO → LUMO+2	0,70	π(ph2, NHC2)/ d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/ d*(Ir)

6A'	0,9140	7372	0,00000	HOMO-1 → LUMO+2	0,27	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
				HOMO-2 → LUMO+1	0,17	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
				HOMO-6 → LUMO+1	0,12	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)
				HOMO-3 → LUMO+2	0,10	π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
4A"	0,9481	7647	0,00019	HOMO → LUMO+1	0,63	π(ph2, NHC2)/ d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
7A'	0,9753	7867	0,00209	HOMO-4 → LUMO	0,22	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
				HOMO-8 → LUMO	0,11	π(NHC) → π*(ph2, NHC2)
8A'	1,0874	8771	0,00011	HOMO-4 → LUMO+1	0,18	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)
				HOMO-8 → LUMO+1	0,11	π(NHC) → π*(ph1, NHC1)
				HOMO-6 → LUMO+9	0,11	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(NHC1, ph1)
9A'	1,0949	8831	0,00002	HOMO-2 → LUMO	0,60	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
				HOMO-6 → LUMO	0,10	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph2, NHC2)
5A"	1,1180	9017	0,00062	HOMO-5 → LUMO+6	0,17	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(NHC2)/d*(Ir)
				HOMO-1 → LUMO+3	0,15	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
10A'	1,1510	9284	0,00000	HOMO-6 → LUMO+7	0,19	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(NHC1)

6A"	1,1601	9356	0,00000	HOMO-2 → LUMO+3 HOMO-6 → LUMO+3	0,62 0,12	π(ph1, NHC2)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
11A'	1,2489	10073	0,00158	HOMO-1 → LUMO+6 HOMO-5 → LUMO+4	0,20 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC2)/d*(Ir) π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(NHC2, ph2)
12A'	1,3190	10638	0,00360	HOMO → LUMO+4 HOMO → LUMO+8	0,28 0,26	π(ph2, NHC2)/ d(Ir) → π*(NHC2, ph2) π(ph2, NHC2)/ d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
13A'	1,3475	10868	0,00002	HOMO-6 → LUMO+2	0,17	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
7A"	1,4523	11714	0,00001	HOMO-1 → LUMO+4 HOMO-4 → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO+8	0,15 0,15 0,14 0,11	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(NHC2, ph2) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
14A'	1,5022	12116	0,00051	HOMO → LUMO+13 HOMO → LUMO+20	0,38 0,17	π(ph2, NHC2)/ d(Ir) → σ*(NHC)/d*(Ir) π(ph2, NHC2)/ d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)
15A'	1,5520	12517	0,00000	HOMO-4 → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO+2	0,18 0,13	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)

16A'	1,6215	13079	0,01058	HOMO-5 → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO HOMO-1 → LUMO	0,16 0,15 0,12	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)
17A'	1,6457	13274	0,00566	HOMO-2 → LUMO+5 HOMO-2 → LUMO+9	0,18 0,15	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1)
8A"	1,6649	13428	0,00144	HOMO-3 → LUMO+3	0,34	π(ph, NHC) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
9A"	1,6987	13701	0,02135	HOMO-5 → LUMO HOMO-1 → LUMO+3	0,31 0,11	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph2, NHC2) π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
18A'	1,7531	14140	0,00015	HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO+2	0,29 0,26	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir) π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
19A'	1,7559	14162	0,00071	HOMO-1 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-6 → LUMO+2	0,30 0,15 0,14	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1) π(ph, NHC) → π*(ph1, NHC1) π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
10A"	1,7866	14410	0,00017	HOMO-2 → LUMO+13 HOMO-2 → LUMO+20	0,30 0,14	π(ph1, NHC1)/d(Ir) → σ*(NHC)/d*(Ir) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC)

11A"	1,8420	14857	0,00000	HOMO-1 → LUMO+13 HOMO-1 → LUMO+20 HOMO-4 → LUMO+13	0,34 0,15 0,10	π(ph, NHC)/d(Ir) → σ*(NHC)/d*(Ir) π(ph, NHC)/d(Ir) → d*(Ir)/σ*(NHC) π(ph, NHC)/d(Ir) → σ*(NHC)/d*(Ir)
12A"	1,9005	15329	0,00000	HOMO-7 → LUMO+2	0,80	σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)/σ*(NHC2)/ d*(Ir)
13A"	1,9097	15403	0,00000	HOMO-7 → LUMO	0,84	σ(ph, Ir) → π*(ph2, NHC2)
20A'	1,9401	15648	0,00001	HOMO-6 → LUMO+1	0,19	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph1, NHC1)
14A"	2,0178	16274	0,00000	HOMO-7 → LUMO+1	0,83	σ(ph, Ir) → π*(ph1, NHC1)
15A"	2,1153	17061	0,00439	HOMO → LUMO+6	0,40	π(ph2, NHC2)/ d(Ir) → π*(NHC2)/d*(Ir)
16A"	2,2129	17849	0,00065	HOMO-4 → LUMO+3	0,26	π(ph, NHC)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)
17A"	2,2500	18147	0,00000	HOMO-5 → LUMO+2 HOMO → LUMO+2	0,50 0,11	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph1,NHC1)/ d*(NHC2)/d*(Ir) π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/ d*(Ir)
18A"	2,2957	18516	0,00086	HOMO-5 → LUMO+1 HOMO → LUMO+7	0,34 0,14	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π(ph2, NHC1,2)/ d(Ir) → π*(NHC1)
19A"	2,3362	18843	0,00000	HOMO-6 → LUMO+3 HOMO-2 → LUMO+3	0,52 0,16	π(NHC1, ph1)/ d(Ir)/σ(NHC2) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir) π(ph1, NHC1)/d(Ir) → π*(ph2, NHC2)/ σ*(NHC1)/d*(Ir)

20A"	2,3542	18988	0,00000	HOMO → LUMO+5	0,51	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1)
				HOMO-5 → LUMO+2	0,12	π(NHC2, ph2)/ d(Ir)/σ(NHC1) → π*(ph1, NHC1)/ σ*(NHC2)/d*(Ir)
				HOMO → LUMO+9	0,11	π(ph2, NHC2)/d(Ir) → π*(NHC1, ph1)

Tabelle 43: ausgewählte Spin-Bahn-Matrix-Elemente an der S_1 A´-Geometrie

Wurzel A	Multiplizität A	Symmetrie A	Operator	Wurzel B	Multiplizität B	Symmetrie B	Matrixelement [cm^{-1}]
1	3	1	3	2	1	1	69,65
2	3	1	3	2	1	1	221,23
3	3	1	3	2	1	1	0,05
1	3	2	1	2	1	1	-0,07
1	3	2	2	2	1	1	98,03
4	3	1	3	2	1	1	166,58
5	3	1	3	2	1	1	-0,49

Tabelle 44: ausgewählte Spin-Bahn-Matrix-Elemente an der S_1 A´´-Geometrie

Wurzel A	Multiplizität A	Symmetrie A	Operator	Wurzel B	Multiplizität B	Symmetrie B	Matrixelement [cm^{-1}]
1	3	1	1	1	1	2	-261,79
2	3	1	1	1	1	2	7,52
3	3	1	1	1	1	2	67,89
1	3	1	2	1	1	2	-0,03
2	3	1	2	1	1	2	0,08
3	3	1	2	1	1	2	0,05
1	3	2	3	1	1	2	0,00

Tabelle 45: Singulett-Anregungen ausgehend von der T_1 A´-Geometrie im Vakuum (neue Parameter)

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang	Beitrag Wellen-funktion
1A'	0,0000	0		GS	0,95
1A"	3,8496	31049	0,07960	HOMO-2 → LUMO HOMO → LUMO+2	0,64 0,11
2A'	4,1093	33144	0,41624	HOMO → LUMO	0,77
3A'	4,1231	33255	0,08989	HOMO-1 → LUMO+1	0,60
4A'	4,1891	33787	0,01205	HOMO-1 → LUMO	0,62
2A"	4,2503	34281	0,00864	HOMO → LUMO+2	0,69
5A'	4,4079	35552	0,14118	HOMO → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+3	0,35 0,22 0,19
6A'	4,4219	35665	0,00330	HOMO → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO+3	0,49 0,24
3A"	4,4786	36122	0,00000	HOMO-1 → LUMO+2	0,69
7A'	4,5479	36681	0,07218	HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO	0,35 0,29
4A"	4,5583	36765	0,00675	HOMO-2 → LUMO+1	0,63

Tabelle 46: Triplett-Anregungen ausgehend von der T_1 A´-Geometrie im Vakuum (neue Parameter)

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang bzgl. S_0	Beitrag Wellen-funktion
1A'	0,0000	0		HOMO → LUMO HOMO-3 → LUMO	0,72 0,11
2A'	0,6722	5422	0,00000	HOMO-3 → LUMO+1 HOMO-1 → LUMO+3 HOMO → LUMO+1	0,48 0,14 0,10
1A"	0,7273	5866	0,00089	HOMO-2 → LUMO HOMO → LUMO+2	0,68 0,14
3A'	0,9800	7904	0,00000	HOMO-1 → LUMO+1 HOMO-3 → LUMO+3	0,69 0,11
4A'	1,1429	9218	0,00001	HOMO-1 → LUMO+3 HOMO-3 → LUMO+1	0,52 0,13
2A"	1,1719	9452	0,00248	HOMO → LUMO+2 HOMO-2 → LUMO HOMO-5 → LUMO	0,41 0,15 0,14
5A'	1,2816	10337	0,00276	HOMO-4 → LUMO HOMO-2 → LUMO+2	0,20 0,12
6A'	1,3069	10540	0,00014	HOMO-2 → LUMO+2	0,63
7A'	1,3415	10820	0,00001	HOMO-3 → LUMO+3 HOMO → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO+1 HOMO-6 → LUMO+1	0,18 0,14 0,13 0,12
8A'	1,3616	10982	0,00000	HOMO-1 → LUMO	0,56

Tabelle 47: Singulett-Anregungen ausgehend von der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum (neue Parameter)

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang	Beitrag Wellen-funktion
1A'	0,0000	0		GS	0,96
1A"	3,7600	30326	0,11925	HOMO → LUMO	0,74
2A'	4,1698	33632	0,07952	HOMO-2 → LUMO+1	0,60
3A'	4,2168	34011	0,00011	HOMO → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO	0,59 0,19
2A"	4,2875	34581	0,00196	HOMO → LUMO+1	0,71
3A"	4,2909	34609	0,00000	HOMO → LUMO+2	0,76
4A"	4,4355	35775	0,00000	HOMO-1 → LUMO+3	0,71
4A'	4,4447	35849	0,00368	HOMO-2 → LUMO	0,65
5A'	4,4478	35874	0,59645	HOMO-1 → LUMO HOMO-1 → LUMO+1	0,46 0,10
6A'	4,4836	36163	0,00031	HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO+2	0,54 0,13
7A'	4,5002	36296	0,00109	HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+1	0,43 0,23

Tabelle 48: Triplett-Anregungen ausgehend von der T_1 A´´-Geometrie im Vakuum (neue Parameter)

Zustand	ΔE [eV]	ΔE [cm^{-1}]	f(L)	MO-Übergang bzgl. S_0	Beitrag Wellen-funktion
1A'	0,0000	0		GS	0,96
1A"	3,7600	30326	0,11925	HOMO → LUMO	0,74
2A'	4,1698	33632	0,07952	HOMO-2 → LUMO+1	0,60
3A'	4,2168	34011	0,00011	HOMO → LUMO+3 HOMO-1 → LUMO	0,59 0,19
2A"	4,2875	34581	0,00196	HOMO → LUMO+1	0,71
3A"	4,2909	34609	0,00000	HOMO → LUMO+2	0,76
4A"	4,4355	35775	0,00000	HOMO-1 → LUMO+3	0,71
4A'	4,4447	35849	0,00368	HOMO-2 → LUMO	0,65
5A'	4,4478	35874	0,59645	HOMO-1 → LUMO HOMO-1 → LUMO+1	0,46 0,10
6A'	4,4836	36163	0,00031	HOMO-1 → LUMO+2 HOMO-3 → LUMO+2	0,54 0,13
7A'	4,5002	36296	0,00109	HOMO-2 → LUMO+2 HOMO-1 → LUMO+1	0,43 0,23

Tabelle 49: Ergebnisse der Spin-Bahn-CI-Rechnung an der T_1 A´-Geometrie: Projektion des Spin-Bahn-CIs auf die Spin-freien Wurzeln

SOCI-Wurzel (Spin-frei)	Zustand	Anregungs-energie [cm^{-1}]	Multiplizität	Symmetrie	Wurzel	m_s	quadrierte Projektion
1	Singulett A´	0	Singulett	A'	1	0	0,95891602
			Triplett	A'	19	0	0,00181168
			Triplett	A"	12	-1	0,00246377
2	Triplett A´	26.022	Triplett	A'	1	-1	0,48901394
			Triplett	A'	1	1	0,48901394
			Triplett	A"	1	0	0,00071261
3	Triplett A´	26.030	Singulett	A"	1	0	0,00099734
			Triplett	A'	1	-1	0,48886342
			Triplett	A'	1	1	0,48886342
4	Triplett A´	26.031	Singulett	A'	4	0	0,00069593
			Triplett	A'	1	0	0,97775756
			Triplett	A'	5	0	0,00077780
5	Triplett A´´	31.742	Singulett	A'	4	0	0,01682367
			Triplett	A'	2	0	0,02256484
			Triplett	A"	1	-1	0,45523179
			Triplett	A"	1	1	0,45523179
6	Triplett A´´	31.757	Triplett	A'	8	-1	0,00452936
			Triplett	A'	8	1	0,00452936
			Triplett	A"	1	0	0,93257217
			Triplett	A"	2	0	0,00527515
7	Triplett A´´	31.774	Singulett	A'	2	0	0,01010350
			Triplett	A"	1	-1	0,46854352
			Triplett	A"	1	1	0,46854351
8	Triplett A´	31.941	Triplett	A'	2	0	0,94260375
			Triplett	A"	1	-1	0,01148753
			Triplett	A"	1	1	0,01148753
9	Triplett A´	31.948	Triplett	A'	2	-1	0,48150097
			Triplett	A'	2	1	0,48150097
			Triplett	A"	1	0	0,00579186
10	Triplett A´	31.955	Triplett	A'	2	-1	0,48414406
			Triplett	A'	2	1	0,48414406
			Triplett	A'	3	-1	0,00220732

11	Singulett A´´	33.561	Singulett	A"	1	0	0,88000846
			Triplett	A'	8	-1	0,01561987
			Triplett	A'	8	1	0,01561987
12	Triplett A´	33.905	Singulett	A"	4	0	0,01131474
			Triplett	A'	3	-1	0,43629346
			Triplett	A'	3	1	0,43629346
			Triplett	A'	4	1	0,03332519
13	Triplett A´	33.911	Triplett	A'	3	-1	0,43724358
			Triplett	A'	3	1	0,43724358
			Triplett	A'	4	-1	0,03413299
14	Triplett A´	33.999	Singulett	A'	5	0	0,00992702
			Triplett	A'	3	0	0,94132326
			Triplett	A'	7	0	0,00638045

Tabelle 50: Ergebnisse der Spin-Bahn-CI-Rechnung an der T_1 A´-Geometrie: Übergangsraten und Lebensdauern

SOCI-Wurzel (Spin-frei)	Zustand	Anregungs-energie [cm^{-1}]	Oszillatorstärke (Wurzel 1 → Wurzel n)	Übergangs-rate [1/s]	Lebensdauer [µs]
1	Singulett A´	0			
2	Triplett A´	26.022	0,0000000	0	5.263.157,9
3	Triplett A´	26.030	0,0001018	46.000	21,7
4	Triplett A´	26.031	0,0000012	565	1.770,0
5	Triplett A´´	31.742	0,0001344	90.294	11,1
6	Triplett A´´	31.757	0,0000000	0	$3{,}5 \cdot 10^9$
7	Triplett A´´	31.774	0,0033885	2.281.857	0,4
8	Triplett A´	31.941	0,0014629	995.538	1,0
9	Triplett A´	31.948	0,0000000	0	2.702.702,7
10	Triplett A´	31.955	0,0000146	9.971	100,3
11	Singulett A´´	33.561	0,0975353	73.276.732	0,01
12	Triplett A´	33.905	0,0000892	68.409	14,6
13	Triplett A´	33.911	0,0000000	4	250.000
14	Triplett A´	33.999	0,0037902	2.922.394	0,3

Tabelle 51: ausgewählte Spin-Bahn-Matrix-Elemente an der T_1 A´-Geometrie

Wurzel A	Multiplizität A	Symmetrie A	Operator	Wurzel B	Multiplizität B	Symmetrie B	Matrixelement [cm^{-1}]
1	3	1	1	1	1	2	-196,33
1	3	1	3	4	1	1	213,00
1	3	2	1	2	1	1	-246,29
1	3	2	2	4	1	1	387,79
9	3	2	1	1	1	1	1.033,67
11	3	2	1	1	1	1	1.924,21
12	3	2	1	19	3	1	-1.142,15
12	3	2	1	19	1	1	-1.011,03
12	3	2	2	1	1	1	-3.556,52
12	3	2	3	11	3	2	1.164,70
19	3	1	1	9	1	2	-1.116,08
19	3	1	2	4	1	2	-1.014,88
19	3	1	3	1	1	1	2.118,75
20	3	2	1	1	1	1	1.593,99

Tabelle 52: Ergebnisse der Spin-Bahn-CI-Rechnung an der T_1 A´´-Geometrie: Projektion des Spin-Bahn-CIs auf die Spin-freien Wurzeln

SOCI-Wurzel (Spin-frei)	Zustand	Anregungs-energie [cm^{-1}]	Multiplizität	Symmetrie	Wurzel	m_s	quadrierte Projektion
1	Singulett A´	0	Singulett	A'	1	0	0,958546914
			Triplett	A"	11	-1	0,002690049
			Triplett	A"	11	1	0,002690049
2	Triplett A´	29.720	Singulett	A"	1	0	0,008776892
			Triplett	A'	1	-1	0,482197161
			Triplett	A'	1	1	0,482197162
3	Triplett A´	29.727	Singulett	A"	5	0	0,000686672
			Triplett	A'	1	-1	0,480197974
			Triplett	A'	1	1	0,480197973
4	Triplett A´	29.732	Triplett	A'	1	0	0,958668412
			Triplett	A"	1	-1	0,007829791
			Triplett	A"	1	1	0,007829791
5	Triplett A´´	30.743	Triplett	A'	3	-1	0,007867701
			Triplett	A'	3	1	0,007867701
			Triplett	A"	1	0	0,930386405
6	Triplett A´´	30.745	Triplett	A'	1	0	0,016129324
			Triplett	A"	1	-1	0,463717948
			Triplett	A"	1	1	0,463717948
7	Triplett A´´	30.770	Triplett	A'	10	0	0,005136839
			Triplett	A"	1	-1	0,478720671
			Triplett	A"	1	1	0,478720670
8	Triplett A´	31.726	Singulett	A'	2	0	0,004479479
			Triplett	A'	2	0	0,965765174
			Triplett	A"	4	-1	0,001718563
			Triplett	A"	4	1	0,001718563
9	Triplett A´	31732	Singulett	A"	3	0	0,001343903
			Triplett	A'	2	-1	0,484711045
			Triplett	A'	2	1	0,484711045
10	Triplett A´	31.741	Singulett	A"	2	0	0,003536312
			Triplett	A'	2	-1	0,485159628
			Triplett	A'	2	1	0,485159628

11	Singulett A´´	32.854	Singulett	A"	1	0	0,906923100
			Triplett	A'	3	-1	0,013413730
			Triplett	A'	3	1	0,013413730
12	Triplett A´	33.284	Singulett	A"	1	0	0,027427948
			Triplett	A'	3	-1	0,456526075
			Triplett	A'	3	1	0,456526075
13	Triplett A´	33288	Triplett	A'	3	-1	0,459285141
			Triplett	A'	3	1	0,459285141
			Triplett	A"	1	0	0,016256230
14	Triplett A´	33.294	Triplett	A'	3	0	0,919897625
			Triplett	A"	1	-1	0,008272984
			Triplett	A"	1	1	0,008272984

Tabelle 53: Ergebnisse der Spin-Bahn-CI-Rechnung an der T_1 A´´-Geometrie: Übergangsraten und Lebensdauern

SOCI-Wurzel (Spin-frei)	Zustand	Anregungs-energie [cm^{-1}]	Oszillatorstärke (Wurzel 1 → Wurzel n)	Übergangs-rate [1/s]	Lebensdauer [µs]
1	Singulett A´	0			
2	Triplett A´	29.720	0,0019009	1.119.909	0,9
3	Triplett A´	29.727	0,0000000	2	500.000
4	Triplett A´	29.732	0,0000055	3.267	306,1
5	Triplett A´´	30.743	0,0000000	0	$0{,}9 \cdot 10^9$
6	Triplett A´´	30.745	0,0000405	255.367	3,9
7	Triplett A´´	30.770	0,0005041	318.355	3,1
8	Triplett A´	31.726	0,0009435	633.489	1,6
9	Triplett A´	31732	0,0000000	0	2.364.066,2
10	Triplett A´	31.741	0,000033	22.197	45,1
11	Singulett A´´	32.854	0,1356813	97.688.840	0,01
12	Triplett A´	33.284	0,0084339	6.232.223	0,2
13	Triplett A´	33288	0,0000000	24	41.667
14	Triplett A´	33.294	0,0000006	409	2.445,0

Tabelle 54: ausgewählte Spin-Bahn-Matrix-Elemente an der T_1 A´´-Geometrie

Wurzel A	Multiplizität A	Symmetrie A	Operator	Wurzel B	Multiplizität B	Symmetrie B	Matrixelement [cm^{-1}]
1	3	1	1	1	1	2	-234,85
1	3	1	2	5	1	2	-210,51
9	3	2	1	1	1	1	-1523,22
9	3	2	3	9	1	2	815,69
10	3	2	1	1	1	1	-1619,11
10	3	2	3	9	1	2	906,61
11	3	2	1	14	3	1	796,74
11	3	2	2	1	1	1	-3680,67
11	3	2	3	12	1	2	1112,61
12	3	2	3	6	1	2	858,36
14	3	1	3	1	1	1	-1394,53
15	3	1	3	1	1	1	-1443,58