Validierung der DFT/MRCI-Methode für Übergangsmetallkomplexe

Masterarbeit

von

Anja Springer

Düsseldorf, den 19. Dezember 2016

Durchgeführt am

Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

1. Gutachterin: Frau Prof. Dr. Christel Marian

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Walter Thiel

Ich versichere, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbstständig verfasst 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 19.12.2016

_____

(Unterschrift: Anja Springer)

Danksagung

Als erstes möchte ich mich ganz herzlich bei meiner Betreuerin Prof. Dr. Christel M. Marian für ihre stetige und unermüdliche Unterstützung bedanken. Die anregenden Gespräche und Ideen habe diese Arbeit erst ermöglicht.
Des Weiteren geht mein Dank an Igor Lyskov, welcher mir während dieser Arbeit helfend zur Seite stand. Ebenfalls möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Walter Thiel für die Übernahme des Korreferats bedanken.
Ein großer Dank geht selbstverständlich an das ganze Institut der Theoretischen Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, die jederzeit für eine sehr nette und aufmunternde Arbeitsatmosphäre gesorgt haben.
Weiterhin möchte ich mich bei meiner Familie und vor allem bei meiner Mutter bedanken, die mir stets den Rücken gestärkt haben und immer hinter mir standen.
Ein großer Dank geht auch an meine Freunde und davon vor allem an Bastian Schwetzel, die mich in jeglicher Hinsicht unterstützt haben. Ausdrücklich möchte ich mich bei meinem Freund Thomas Kuznicki bedanken, der es immer wieder geschafft hat mich während dieser Zeit zum Lächeln zu bringen.
Zu guter Letzt möchte ich mich bei allen bedanken, die mich fachlich und persönlich während dieser Arbeit unterstützt haben.

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird die mit der Multireferenz-Konfigurationswechselwirkung kombinierte Dichtefunktionaltheorie (DFT/MRCI) mit bewährten ab initio Methoden für eine Auswahl von sieben repräsentativen 3d- und 4d-Übergangsmetallkomplexen[16,25,26,28,29,48,49,58] und sechs Übergangsmetall-Hexaaquakomplexen[63] der ersten d-Reihe verglichen. Die DFT/MRCI-Rechnungen sind sowohl mit dem etablierten Hamiltonian von Grimme und Waletzke[30] als auch mit dem neuparametrisierten DFT/MRCI Hamiltonian von Lyskov, Kleinschmidt und Marian[43] durchgeführt worden. Die Leistungsfähigkeit der beiden Parametrisierungen wird sowohl an Singulett- und Triplettanregungen von $[MnO_4]^-$, $Cr(CO)_6$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[V(H_2O)_6]^{3+}$, $[Co(H_2O)_6]^{3+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ sowie vier größeren Eisen-und Rutheniumkomplexen mit den dazugehörigen Oszillatorstärken als auch an Quintettzuständen für $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ und $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ getestet.

Den $[MnO_4]^-$- und den $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$-Komplex konnten beide DFT/MRCI-Methoden nicht adäquat beschreiben. Die Anregungsenergien der Komplexe mit geschlossenschaligem Grundzustand stimmen für beide Methoden gut mit den ab initio Rechnungen überein. Allerdings ist der Standard-Hamiltonoperator nach Grimme bei Metall-Lingand-Ladungs-Tranfer Zuständen besser geeignet, während der neu parametrisierte Hamiltonoperator bei metallzentrierten Zuständen bessere Ergebnisse liefert. Bei den Übergangsmetall-Hexaaquakomplexen werden bei beiden DFT/MRCI- Methoden die Anregungsenergien der Singulettzustände und energetisch höher liegende Triplettzustände unterschätzt, während energetisch höher liegende Triplettzustände überschätzt werden. Die mit dem neu parametrisierten Hamiltonoperator berechneten Anregungsenergien der Quintettzustände wurden ebenfalls überschätzt.

Abstract

In this study we compare density functional theory based multireference configuration interaction (DFT/MRCI) with well-proven high-level ab initio methods for an assortment of seven representative 3d- and 4d- transition metal complexes[16,25,26,28,29,48,49,58] and six first row transition metal hexaaqua complexes[63]. The DFT/MRCI calculations are performed with the well-established Hamiltonian proposed by Grimme and Waletzke[30] as well as with the redesigned DFT/MRCI Hamiltonian by Lyskov, Kleinschmidt and Marian[43]. The robustness of both parameterizations is validated based on singlet and triplet excitations of $[MnO_4]^-$, $Cr(CO)_6$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[V(H_2O)_6]^{3+}$, $[Co(H_2O)_6]^{3+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ and four larger Fe and Ru complexes and the corresponding oscillator strengths as well as on quintett excitations of $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ and $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$.

The $[MnO_4]^-$ and the $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ complex is not described adequate by both DFT/MRCI methods. The excitation energies of complexes with a closed-shell ground state accord in a good way with the ab initio calculations. However the metal-ligand-charge-transfer states gets described in a better way by the standard Hamiltonian and the metal centred state by the new parameterised Hamiltonian. In both DFT/MRCI methods, the excitation energies of singlet states and energetic higher lying triplet states will be underestimated whereas energetic lower lying triplet states will be overestimated. The excitation energies of the quintet states will be overestimated as well by the redesigned Hamiltonian.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis VI

1 Einleitung 7

2 Theoretische Grundlagen 10

2.1 Die Kristallfeldtheorie 10

2.1.1 Oktaedrisch angeordnete Komplexe 10

2.1.2 Jahn-Teller-Effekt 11

2.1.3 Tetraedrisch angeordnete Komplexe 12

2.2 Elektronische Übergänge in Übergangsmetallkomplexen 12

2.3 Das Franck-Condon-Prinzip 13

2.4 Oszillatorstärke 14

3 Methoden 15

3.1 CASPT2 15

3.2 RASPT2 16

3.3 Dichtefunktionaltheorie 16

3.4 DFT/MRCI 18

3.4.1 Formulierung des DFT/MRCI Hamiltonian nach Grimme und Waletzke[30] ... 19

3.4.2 Neukonstruktion des DFT/MRCI Hamiltonian 21

3.5 Verwendete Basissätze 22

3.6 Funktional BH-LYP 23

3.7 Ablauf der quantenchemischen Berechnungen 24

3.8 Verwendete Programme 26

4 Ergebnisse und Diskussion 27

4.1 Übergangsmetallkomplexe 28

4.1.1 Permanganat $[MnO_4]^-$: 28

4.1.2 Chromhexacarbonyl $Cr(CO)_6$: 31

4.1.3 Hexacyanidoferrat(II) $[Fe(CN)_6]^{4-}$: 33

4.1.4 Pentacyanidopyridilferrat(II) $[Fe(CN)_5(py)]^{3-}$: 35

4.1.5 Tris(2,2'-bipyridine)ferrat(II) $[Fe(bpy)_3]^{2+}$: 37

4.1.6 Ruthenium-Komplexe 39
4.1.7 Genereller Vergleich der Übergangsmetallkomplexe 41
4.2 Übergangsmetall-Hexaaquakomplexe 46
4.2.1 Einzelbetrachtung der Aquakomplexe 48
4.2.2 Genereller Vergleich der Übergangsmetall Hexaaquakomplexe 68
5 Konklusion 71
6 Literaturverzeichnis 73
7 Anhang 76
7.1 Anregungscharakteristik für die Übergangsmetallkomplexe 76
7.1.1 Permanganat $[MnO_4]^-$ 76
7.1.2 Chromhexacarbonyl $Cr(CO)_6$ 84
7.1.3 Hexacyanidoferrat(II) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 99
7.1.4 Pentacyanidopyridilferrat(II) $[Fe(CN)_5(py)]^{3-}$ 107
7.1.5 Tris(2,2'-Bipyridine)ferrat(II) $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ 111
7.1.6 Bipyridindicarbonyldichloridoruthenium(II) *trans*(Cl)-$Ru(bpy)Cl_2(CO)_2$ 119
7.1.7 Pentaammin(1-methyl-4,4´-bipyridin)ruthenium(III) $[Ru(NH_3)_5(1\text{-}CH_3\text{-}4,4'\text{-}bpy)]^{3+}$ 125
7.2 Anregungscharakteristik für die Aquakomplexe 131
7.2.1 $[V(H_2O)_6]^{3+}$ 131
7.2.2 $[Cr(H_2O)6]2+$ 143
7.2.3 $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ 146
7.2.4 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 149
7.2.5 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ 150
7.2.6 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 154
7.3 Orbitalbilder Übergangsmetallkomplexe 158
7.3.1 Permanganat $[MnO_4]^-$: 158
7.3.2 Chromhexacarbonyl $Cr(CO)_6$: 159
7.3.3 Hexacyanidoferrat(II) $[Fe(CN)_6]^{4-}$: 160
7.3.4 Pentacyanidopyridilferrat(II) $[Fe(CN)_5(py)]^{3-}$: 162

7.3.5 Tris(2,2'-Bipyridine)ferrat(II) $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ 167

7.3.6 BipyridindicarbonRu(II)dichloridoruthenium(II) *trans*(Cl)-Ru(bpy)$Cl_2(CO)_2$ 170

7.3.7 Pentaammin(1-methyl-4,4´-bipyridin)ruthenium(III) $[Ru(NH_3)_5(1\text{-}CH_3\text{-}4,4'\text{-}bpy)]^{3+}$:172

7.4 Orbitalbilder Aquakomplexe 175

7.4.1 $[V(H_2O)_6]^{3+}$ 175

7.4.2 $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ 181

7.4.3 $Mn(H_2O)_6]^{2+}$ 187

7.4.4 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 193

7.4.5 $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ 195

7.4.6 $[Ni(H_2O)_6]^{3+}$ 198

Abkürzungsverzeichnis

CASPT2	Complete active space second order perturbation theory
CASSCF	Complete active space self-consistent field
CI	Configurationinteraction
CSF	Configuration State functions
DFT	Dichtefunktionaltheorie
MRCI	Multireference Configuration Interaction
Δ	Ligandenfeldaufspaltung
LFSE	Ligandenfeldstabilisierungsenergie
f	Oszillatorstärke
μ	Übergangsdipolmoment
v	Frequenz
DFT/MRCI-R	DFT/MRCI-reparametrised
DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-standard
GGA	Generalized gradient Approximation
GTO	Gaussian type orbitals
LC	ligand centered
LDA	Local Density Approximation
LMCT	ligand-metal-charge-transfer
LSDA	Local Spin Density Approximation
MC	metal centered
MCSCF	Multi configurational self-consistent field
MLCT	metal-ligand-charge-transfer
RASPT2	Restricted active space second order perturbation theory
RASSCF	Restricted active space self-consistent field
SCF	self-consistent field

1 Einleitung

Damit das photochemische und photophysikalische Verhalten von Übergangsmetallkomplexen angemessen verstanden werden kann, müssen nicht nur der Grundzustand sondern auch die elektronisch angeregten Zustände betrachtet werden.[18] Allerdings ist die Beschreibung von elektronischen Anregungen für Übergangsmetallkomplexe weiterhin eine Herausforderung für die Quantenchemie. Es muss sowohl die dynamische als auch die statische Elektronenkorrelation gleichermaßen gut beschrieben werden, denn Übergangsmetallkomplexe weisen weitestgehend einen multikonfigurationellen Charakter auf.[26,63]

Probleme treten bei der Behandlung von Übergangsmetallkomplexen z.B. bei der Berechnung von Anregungsenergien mit wechselnden d-Besetzungen auf. Durch die unterschiedliche Anzahl der Elektronen in der d-Schale verändert sich die Elektronenkorrelation. Bei Anionen können durch zusätzliche Elektronen starke Elektron-Elektron-Wechselwirkungen auftreten.[8] Weiterhin kann es zu relativistischen Effekten kommen. Bei Atomen mit einer hohen Kernladungszahl bewegen sich die kernnahen Elektronen schneller. Die s-Orbitale werden kontrahiert und schirmen in Folge dessen den Kern besser ab. Dies führt dazu, dass die anderen Orbitale energetisch höher liegen.[50,51]

Ab initio Methoden wie complete-active-space second-order perturbation theory (CASPT2) und die restricted-active-space PT2 (RASPT2) können Übergangsmetallkomplexe gut beschreiben, jedoch skalieren diese Methoden steil mit der Atomanzahl. Des Weiteren sind die Ergebnisse stark von der Größe des aktiven Raums abhängig. Eine Alternative zu diesen Methoden ist die Kombination der gern verwendeten Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit der multi-configuration interaction (MRCI). [26,33,63]

Mit dieser Methode sind schon einige Übergangskomplexe beschrieben worden. [26,27,40] Allerdings ist eine Schwäche dieser Methode, dass die Energie einer Konfiguration mit vier offenen Schalen unterschätzt wird. Deswegen ist eine neue Parametrisierung des DFT/MRCI-Hamiltonian nach Grimme und Waletzke[30] von Igor Lyskov, Martin Kleinschmidt und Christel M. Marian[43] entwickelt worden. Diese Parametrisierung soll die Energie von Elektronenkonfigurationen mit vier offenen Schalen verbessern, während die Beschreibung von einfach angeregten Zuständen erhalten bleibt.[33]

In dieser Arbeit wird anhand von dreizehn Molekülen die neue Parametrisierung getestet. Es wird eine Gruppe von sieben Übergangsmetallkomplexen behandelt, die unterschiedliche Oxidationsstufen und Liganden mit unterschiedlichen Donor- und Akzeptor-Eigenschaften aufweisen. Aufgrund dessen kommt es zu metallzentrierten (MC),

ligandenzentrierten (LC), und Metall-Ligand-Ladungs-Transfer (MLCT) Zuständen.[26] Die behandelten Übergangsmetallkomplexe sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

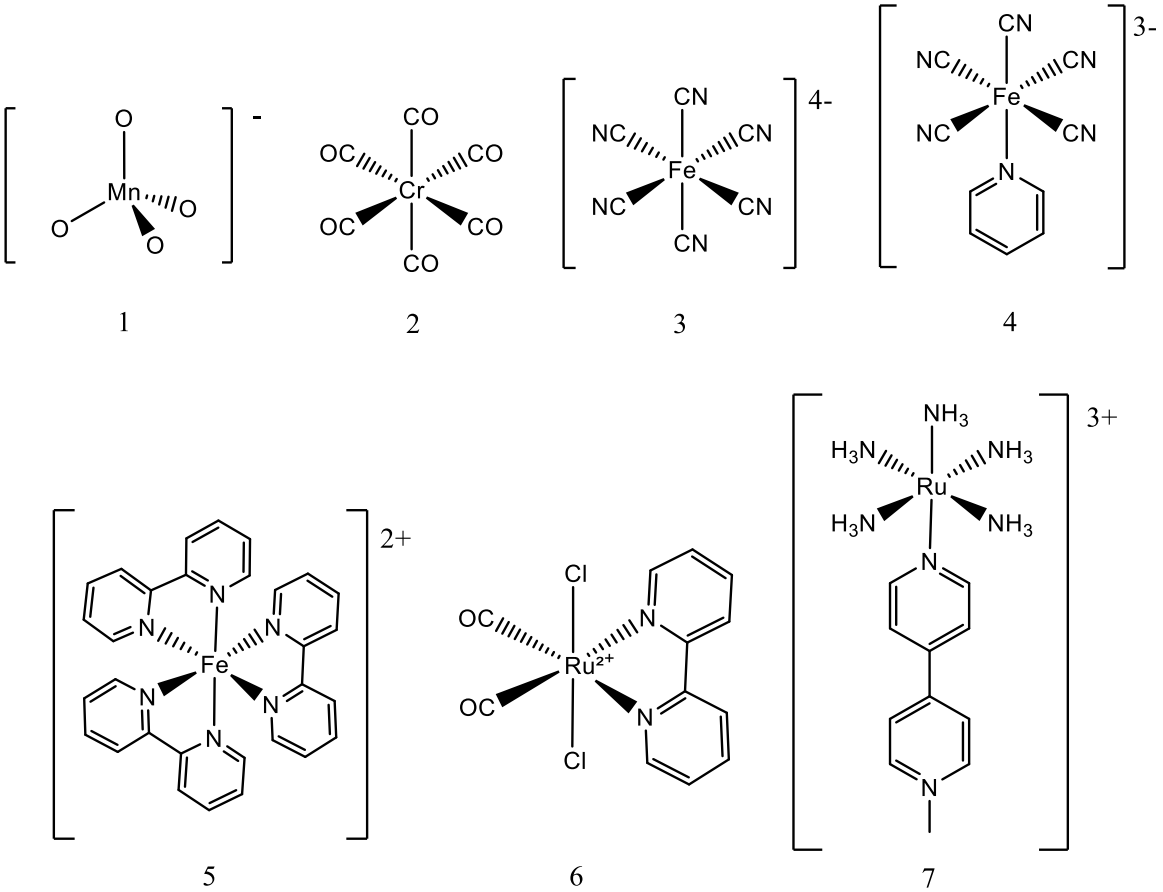


Abbildung 1: Übergangsmetallkomplexe 1. Gruppe

Die zweite Gruppe in dieser Arbeit bilden sechs Hexaaquakomplexe mit verschiedenen Übergangsmetallen unterschiedlicher Oxidationsstufen. Diese Komplexe sind alle oktaedrisch von sechs Wasserliganden umgeben und weisen MC-Übergänge auf. In der anschließenden Abbildung sind die sechs Übergangsmetall-Hexaaquakomplexe abgebildet.

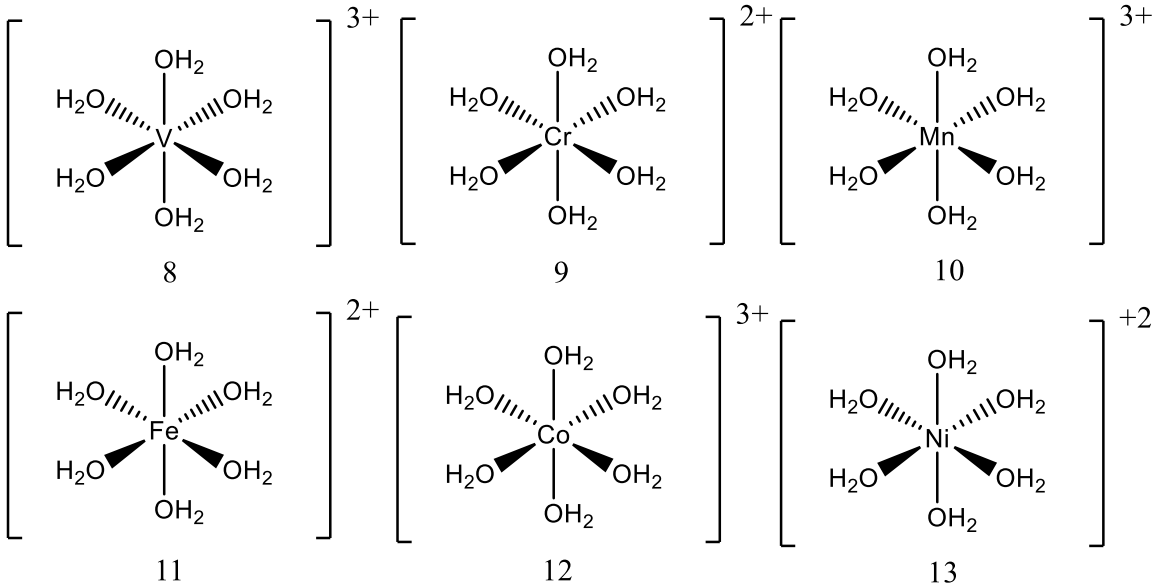


Abbildung 2: Übergangsmetallkomplexe 2. Gruppe

Um eine Einschätzung für die Güte der neuen Parametrisierung geben zu können, wurden die angeregten Zustände der Komplexe mittels des Standard Hamiltonoperator (DFT/MRCI-S) nach Grimme und Waletzke[30] sowie des neuparametrisierten Hamiltonoperator (DFT/MRCI-R) nach Lyskov, Kleinschmidt und Marian[43] berechnet. Für die erste Gruppe an Übergangsmetallkomplexen wurden als Vergleich literaturbekannte ab-initio Daten verwendet und für die zweite Gruppe wurden eigene CASPT2-Rechnungen durchgeführt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Die Kristallfeldtheorie

In der Kristallfeldtheorie wird die Wechselwirkung betrachtet, die zwischen dem elektrostatischen Feld der Liganden und den d-Elektronen des Zentralatoms bzw. Zentralions besteht. Eine unterschiedliche räumliche Anordnung von Liganden hat eine unterschiedliche Aufspaltung der d-Orbitale zur Folge. In dieser Arbeit werden Übergangsmetallkomplexe mit einer Koordinationszahl von vier und sechs behandelt, weswegen im nachfolgenden genauer auf die Auswirkungen der unterschiedlichen Anordnung der Liganden eingegangen wird.[53]

2.1.1 Oktaedrisch angeordnete Komplexe

Übergangsmetallkomplexe weisen fünf d-Orbitale auf, welche mit der Näherung eines isolierten Ions entartet sind (Abbildung 3). Die freien Elektronenpaare der Liganden und die d-Elektronen des Zentralions stoßen sich elektrostatisch ab. Diese Abstoßung führt zu einer Anhebung der energetischen Lage der d-Orbitale. Die Entartung der d-Orbitale wird durch die nicht kugelsymmetrische Anordnung der Liganden und damit ihrer negativen Ladung aufgehoben. Die Wirkung der Abstoßung ist dementsprechend abhängig von der räumlichen Lage der Orbitale. In der Abbildung 4 sind die Koordinatenachsen so gewählt, dass diese durch die Liganden und das Metallion verlaufen. Die elektrostatische Abstoßung zwischen den Orbitalen des Metallions und der Liganden ist daher größer, wenn sich diese auf den Koordinatenachsen, also entlang einer Linie zwischen Metallion und Ligand, befinden. Liegen die Orbitale des Metallions zwischen diesen Koordinatenachsen, sind diese weiter von den Orbitalen der Liganden entfernt und die Abstoßung sowie die Verschiebung der energetischen Lage sind geringer. Bei den

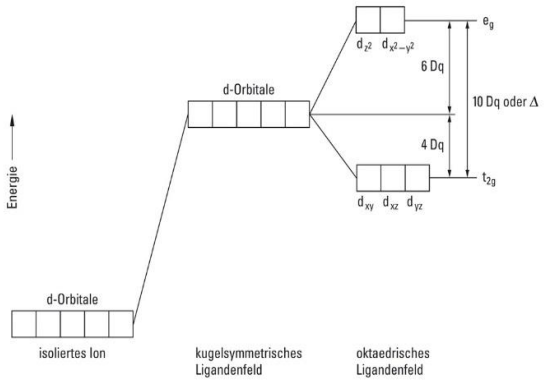


Abbildung 3: Energetische Lage der d-orbitale in verschiedenen Umgebungen[53]

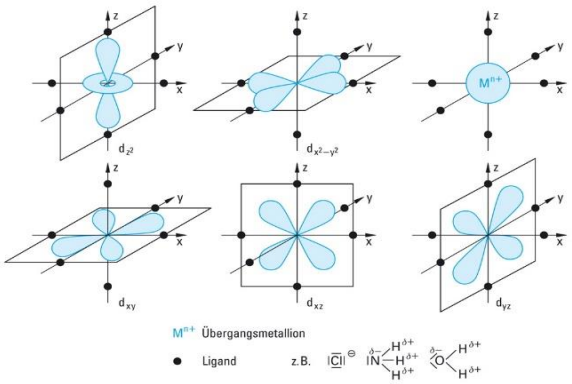


Abbildung 4: Räumliche Lage der d-Orbitale[53]

oktaedrisch angeordneten Komplexen liegen demnach die d_{xy}-, d_{xz}- und die d_{yz}-Orbitale energetisch tiefer als das d_{z^2}- und $d_{x^2-y^2}$-Orbital. Durch die aufgehobene Entartung der d-Orbitale werden die energetisch abgesenkten d-Orbitale zuerst befüllt und es erfolgt im Vergleich zu dem sphärischen Ligandenfeld ein Energiegewinn. Diese gewonnene Energie wird als Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) bezeichnet.[64]

Die Besetzung der d-Orbitale muss unter Beachtung der Hund'schen Regel und des Pauli-Prinzips erfolgen. Demgemäß ergeben sich für ein Zentralion mit vier, fünf, sechs oder sieben d-Elektronen zwei mögliche Elektronenanordnungen innerhalb der d-Orbitale. Welche Besetzung vorliegt, entscheidet die Größe der Aufspaltung der d-Orbitale, die sogenannte Ligandenfeldaufspaltung Δ. Die zwei möglichen Elektronenanordnungen werden als low-spin und high-spin Zustand bezeichnet. Als low-spin Zustand wird der Zustand mit der kleinstmöglichen und als high-spin Zustand der Zustand mit der größtmöglichen Anzahl an ungepaarten d-Elektronen bezeichnet. Ist die Ligandenfeldaufspaltung größer als die Spinpaarungsenergie, ergeben sich weniger ungepaarte Elektronen und unter umgekehrten Bedingungen mehr ungepaarte Elektronen. Die Größe der Ligandenfeldaufspaltung wird durch die Ordnungszahl sowie die Ladung des Metallions als auch durch die Stärke des durch die Liganden erzeugten Ligandenfelds bestimmt.[53]

2.1.2 Jahn-Teller-Effekt

Das Jahn-Teller-Theorem besagt, dass ein nichtlineares Molekül mit einem entarteten elektronischen Grundzustand oder einem entarteten elektronisch angeregtem Zustand eine Eigenschwingung besitzt, mittels dieser das Molekül die Entartung des jeweiligen Zustandes verliert. Diese Eigenschwingung führt zu einer verzerrten Geometrie, welche den Zustand stabilisiert.[64]

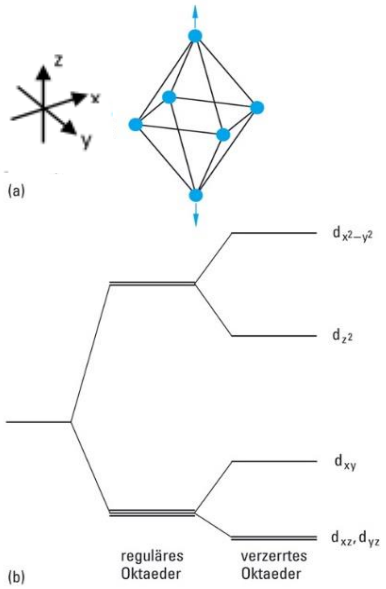


Abbildung 5: Jahn-Teller-Verzerrung an einem Oktaeder[51]

Der Jahn-Teller-Effekt beschreibt einen durch die Eigenschwingung verzerrten Koordinationspolyeder. Das Strecken und Stauchen einer oktaedrischen Anordnung entlang der z-Achse entspricht einer Eigenschwingung. Diese Verhaltensweise führt zu einer Aufhebung der Entartung der e_g- und t_{2g}-Orbitale. Wird der Oktaeder gestreckt, wird das d_{z^2} -, das d_{xz} – und das d_{yz} – Orbital stabilisiert und sowohl das $d_{x^2-y^2}$-, als auch

das d_{xy}-Orbitale destabilisiert (Abbildung 6). Bei einer Stauchung würden sich die Orbitale gegengleich verhalten. Das Aufheben der Entartung führt schon wie zuvor bei der Ligandenfeldaufspaltung zu einem Energiegewinn. Sind die t_{2g}-Orbitale allerdings vollständig besetzt, tragen diese nicht zum Energiegewinn bei.

2.1.3 Tetraedrisch angeordnete Komplexe

Bei einer tetraedrischen Anordnung werden die d_{z^2} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale energetisch abgesenkt und die d_{xy}-, d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale energetisch angehoben, da sich die Liganden dem Zentralion zwischen den Koordinatenachsen nähern. In der Abbildung 6 sind das $d_{x^2-y^2}$- Orbital und das d_{xy}-Orbital aufgetragen.

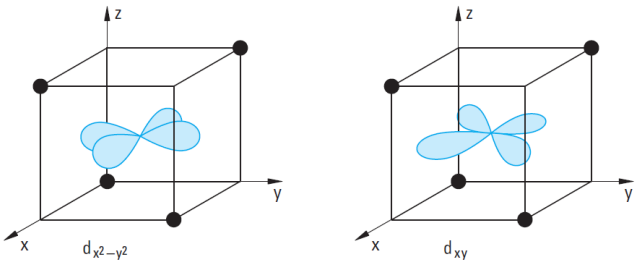


Abbildung 6: Lage der d-Orbitale in einem Tetraeder

Die Aufspaltung der d-Orbitale ist in der Abbildung 7 zu sehen. Die Ligandenfeldaufspaltung bei einer tetraedrischen Anordnung entspricht aufgrund der kleineren Anzahl an Liganden und anderen Winkeln nur 4/9 der Aufspaltung von einem oktaedrischen Feld.[64]

Infolge dieser geringeren Ligandenfeldaufspaltung konnten bisher nur high-spin-Komplexe beobachtet werden.[53]

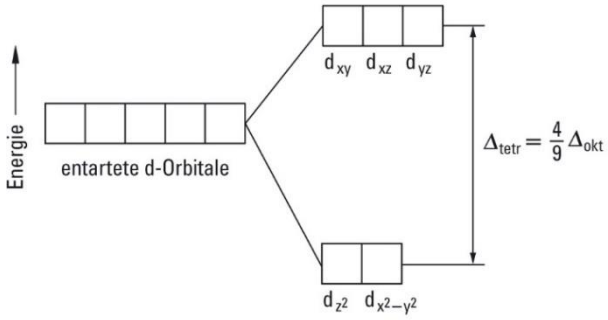


Abbildung 7: Energetische Lage der d-Orbitale im tetraedrischen Ligandenfeld[53]

2.2 Elektronische Übergänge in Übergangsmetallkomplexen

Bei Übergangsmetallkomplexen kann es durch Absorption von einem Photon zu einer Anregung des Moleküls kommen. Dies geht mit einer veränderten Elektronen- und Molekülstruktur einher. Im Nachfolgenden werden vier der elektronischen Übergänge genauer beschrieben. Beim LC-Übergang (ligand centered) findet die Elektronenanregung zwischen Orbitalen statt, welche vorherrschend am Liganden lokalisiert sind. Bei einer MC-Anregung (metall centered) verläuft der Übergang zwischen metallzentrierten Orbitalen. Beim MLCT-Übergang (metal-ligand-charge-transfer) startet der Übergang bei einem metallzentrierten Orbital und endet in einem ligandenzentrierten Orbital. Formal ist dies eine Reduktion des Liganden und eine Oxidation des Übergangsmetalls. Der LMCT-Übergang (ligand-metal-charge transfer) hingegen startet bei einem Orbital, das

weitestgehend auf dem Liganden lokalisiert ist und endet in einem Orbital mit überwiegend d-Charakter. In der nachfolgenden Tabelle sind die vier elektronischen Übergänge übersichtlich und zusammenfassend dargestellt. [24]

Tabelle 1: Elektronische-Übergänge in Übergangsmetallkomplexen

	MC	LC	MLCT	LMCT
Elektronenanregung	d → d*	π → π * n → π*	d → π *	π → d *

Die Zuordnung dieser elektronischen Übergänge ist für Übergangsmetallorganyle häufig nicht eindeutig, da die beim Übergang betroffenen Molekülorbitale vermehrt sowohl Metall- als auch Ligandenanteile besitzen. [24]

2.3 Das Franck-Condon-Prinzip

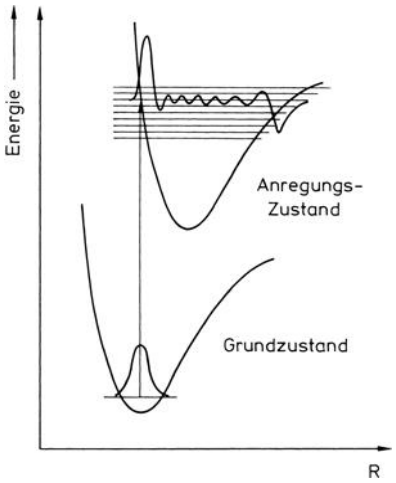


Abbildung 8: Franck-Condon-Prinzip[31]

Mittels des Franck-Condon-Prinzips kann die Wahrscheinlichkeit für vibronische Übergange innerhalb zweier elektronischer Zustände ermittelt werden. In Anlehnung an die Born-Oppenheimer-Näherung werden die Kernkoordinaten bei einem elektronischen Übergang, aufgrund der großen Massendifferenz zwischen Kern und Elektron, als weitestgehend stationär angenommen. Diese Annahme führt zu vertikalen Übergangen am Gleichgewichtsabstand zwischen den unterschiedlichen Schwingungsenergieniveaus.[5] Der wahrscheinlichste Übergang wird zwischen den Bereichen der Schwingungswellenfunktion mit der größten Amplitude bzw. Aufenthaltswahrscheinlichkeit erfolgen.[31] Das bedeutet, dass das Überlappungsintegral der beiden Wellenfunktion nahe bei eins liegen sollte. Dies wäre dann der wahrscheinlichste Übergang.[6]

2.4 Oszillatorstärke

Die Stärke der Übergänge wird allerdings mit der dimensionslosen Oszillatorstärke f beschrieben[5]:

$$f = \frac{8\pi^2 m_e v |\mu|^2}{3he^2} \tag{1}$$

Die Oszillatorstärke beinhaltet die Frequenz v sowie das Übergangsdipolmoment μ.[5] Diese beschreibt die bei einem elektronischen Dipolübergang auftretende Ladungsverschiebung, von der die Stärke der Absorption bzw. Emission abhängt. Je heller der Übergang ist, desto größer ist die Oszillatorstärke.[5]

3 Methoden

3.1 CASPT2

Beim SCF (self-consistent field)-Verfahren wird die Elektronenwechselwirkung genähert. Es wird nicht die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen berücksichtigt, sondern die Wechselwirkung eines Elektrons mit dem gemittelten Potential der restlichen Elektronen. Durch diese Näherung ergeben sich Einelektronenfunktionen, die sogenannten Spinorbitale. Die Slaterdeterminante wird gebildet, indem aus den vorhandenen Einelektronenfunktionen die Funktionen ausgewählt werden, mit denen der niedrigste Energiemittelwert erreicht wird.

Mit Hilfe der MCSCF (Multi-configurational self-consistent field) Methode soll die bei Hartree-Fock-Berechnungen fehlende statische Elektronenkorrelation ermittelt werden. Um die Konfigurationswechselwirkung zu bestimmen, müssen die Linearkombinationen von unterschiedlich substituierten Slaterdeterminanten gebildet werden. Diese entspräche dem "full CI", welches in der Praxis aber nicht berechnet werden kann.[52] Daher wird das CASSCF (Complete active space self consistent field) Verfahren verwendet, bei welchem die initialen Molekülorbitale in drei Bereiche eingeteilt werden. Die unterste Gruppe sind die inaktiven Orbitale, welche alle doppelt besetzt sind. Die oberste Gruppe sind die externen Orbitale, welche alle unbesetzt sind. In der Mitte befindet sich der aktive Raum, welcher sowohl besetzte als auch unbesetzte Orbital enthält.[44,54]Zusätzlich können Orbitale, welche energetisch erheblich tiefer bzw. höher liegen, eingefroren werden.[52]

Um die noch fehlende dynamische Elektronenkorrelation zu berücksichtigen, kann zusätzlich Störungstheorie zweiter Ordnung verwendet werden. Als Referenzzustand wird die mittels CASSCF berechnete Wellenfunktion verwendet. Für den ungestörten Hamiltonian wird ein Einelektronoperator des Fock-Typs verwendet, welche für unbesetzte und doppelt besetzte Orbitale zu einem Møller-Plesset HF-Operator reduziert wird. Dieses Verfahren wird als CASPT2 bezeichnet. [2,3]

3.2 RASPT2

Bei der RASPT2 (Restricted active space second order perturbation theory) Methode werden die initialen Molekülorbitale nicht wie bei der zuvor beschriebenen CASSCF Methode in drei sondern in fünf Bereiche unterteilt. Die Molekülorbitale des inaktiven Raums sind weiterhin doppelt besetzt und die des externen Raums unbesetzt. Der aktive Raum wird in drei weitere Bereiche unterteilt. Der RAS1, RAS2 und RAS3 Bereich. Der RAS2 Raum entspricht dem aktiven Raum bei der CASSCF Methode. Der RAS1 und der RAS3 Bereich ermöglichen zusätzliche Anregungen, welche allerdings eingeschränkt werden. In dem RAS1 Raum befinden sich zunächst nur doppelt besetzte Molekülorbitale und die Anzahl der Löcher, die entstehen können, ist limitiert. In dem RAS3 Bereich sind zu Beginn nur unbesetzte Orbitale vorhanden und die Anzahl der später zugefügten Elektronen ist ebenfalls beschränkt.[44]

Die dynamische Korrelation kann ebenfalls durch die Verwendung der Störungstheorie zweiter Ordnung berechnet werden. Im Gegensatz zu CASPT2 (siehe 3.1) wird nun die mittels RASSCF (Restricted active space self-consistent field) berechnete Wellenfunktion als Referenzzustand verwendet.[44]

3.3 Dichtefunktionaltheorie

Der Dichtefunktionaltheorie liegt das Hohenberg-Kohn-Theorem zu Grunde, welches besagt, dass die Grundzustandsenergie mittels einer Funktion, die sowohl die Position der Atomkerne als auch die Elektronendichte enthält, exakt bestimmt werden kann.[32]

Wird die Grundzustandsenergie E für ein System mit N Elektronen über eine Zustandsfunktion behandelt, hängt die Funktion von 3N Ortsvariablen ab. Die Nutzung der Dichte führt dazu, dass die Berechnung im Prinzip auf ein dreidimensionales Problem reduziert wird, welches 3 Ortsvariablen der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ enthält.[52]

In der nachfolgenden Formel ist zu sehen, dass die Energie ein Funktional ist, also eine Funktion der Elektronendichte, welche abermals eine Funktion des Ortes ist.[6]

$$E = E[\rho] = E[p(r)] \tag{2}$$

Allerdings ist das exakte Energiefunktional unbekannt und wird in vier Funktionale aufgeteilt.

$$E[\rho]=T[\rho]+E_{ne}[\rho]+J[\rho]+\mathrm{K}[\rho] \tag{3}$$

Die Energie eines Mehrelektronensystems wird über das Dichtefunktional der kinetischen Energie T [ρ] der Elektronen, der potentiellen Energie der Elektronen im Kernfeld $E_{ne}[\rho]$ sowie der Coulomb- J[ρ] und Austauschenergie K[ρ] beschrieben. Für die Coulombwechselwirkung der Elektronen und die Coulombwechselwirkung der Elektronen mit den Kernen gibt es eine klassische Beschreibung. Die anderen beiden Funktionale werden mit dem Kohn-Sham-Formalismus bestimmt. Das bedeutet, dass diese in einen exakt berechenbaren Teil für ein System mit nicht wechselwirkenden Elektronen und einem Korrekturterm, der Elektronenkorrelation, welche die vernachlässigte Elektronwechselwirkung beschreibt, unterteilt werden. Das Mehrelektronensystem mit der Näherung von nicht wechselwirkenden Elektronen kann dann über die Kohn-Sham – Gleichungen berechnet werden.[13,52]

Von den mittels der Kohn-Sham-Gleichungen gebildeten Molekülorbitalen, werden die besetzten Kohn-Sham-Molekülorbitale $\psi_k(r)$ verwendet, um die Elektronendichte zu berechnen.[6]

Die nachfolgende Formel ist die Einelektronen-Eigenwertgleichung.[52]

$$\left\{-\frac{\hbar}{2m_e}\Delta_i - \sum_{a=1}^{K}\frac{Z_a e^2}{r_{ai}} + \sum_{l=1,l\neq k}^{N}\int\frac{e^2\psi_l^*(\vec{r_j})\psi_l(\vec{r_j})}{r_{ij}}dV_j + U_{XC}\right\}\psi_k(\vec{r_i}) = \varepsilon_k\psi_k(\vec{r_i}) \tag{4}$$

mit $U_{XC}[\rho] = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial\rho}, E_{XC} = E_X + E_C$

Im Gegensatz zu den Hartree-Fock-Gleichungen wird in dieser Eigenwertgleichung die Elektronenkorrelation berücksichtigt. Diese befindet sich in dem effektiven Austausch-Korrelations-Potenzial $U_{XC}[\rho]$, welches sowohl die Austauschwechselwirkung E_X als auch die Elektronenkorrelation E_C enthält. Es wird dementsprechend zusammengefasst für jedes Elektron die Kern-Elektron-Wechselwirkung sowie die Coulomb-Wechselwirkung mit dem gemittelten Feld der restlichen Elektronen als auch das Austausch-Korrelations-Potenzial berücksichtigt. Die Einelektronen-Eigenwertgleichung wird iterativ gelöst und währenddessen entsteht das effektive selbstkonsistente Feld (SCF-Verfahren, siehe 3.1).[52]

Die Elektronendichte kann dann, wie nachfolgend dargestellt, berechnet werden. [41]

$$\rho(r) = \sum_k |\psi_k(r)|^2 \tag{5}$$

Bis auf das Austausch-Korrelations-Funktional können die Funktionale mit der Elektronendichte gelöst werden. Um das Austausch-Korrelations-Funktional zu

berechnen, sind verschiedene Modelle entwickelt worden. Bei der lokalen Dichtenäherung wird das Modell eines homogenen Elektronengases (LDA) und bei der lokalen Spin-Dichtenäherung (LSDA) das Modell eines spinpolarisierten, homogenen Elektronengas verwendet. Bessere Ergebnisse liefert aber die generalisierte Gradientennäherung (GGA) mit einem gradientenkorrigiertem Dichtefunktional, welches die Inhomogenität der Ladungsverteilung über die räumliche Änderung der Elektronendichte beschreibt.[13,46,52]

3.4 DFT/MRCI

Um angeregte Zustände berechnen zu können, müssen sowohl die dynamischen als auch die statischen Elektronenkorrelationseffekte beschrieben werden. Bei der Kombination der Dichtefunktionaltheorie mit multi-reference configuration interaction (MRCI) Methoden, werden die dynamischen Korrelationseffekte mit DFT und die nicht-dynamischen Korrelationseffekte mit MRCI berechnet.[30] Damit die Elektronenkorrelation nicht doppelt berücksichtigt wird, werden die Matrixelemente skaliert.[47]
Um die Korrelationseffekte zu berechnen, müsste in der Berechnung alle möglichen Anregungen berücksichtigt werden. Wie schon bei 3.1 erwähnt, wäre dies technisch zu anspruchsvoll. Anstatt den aktiven Raum zu definieren, kann die Anzahl der Anregungen limitiert werden. Die Wellenfunktion ψ sieht wie folgt aus:

$$\psi = a_0\psi_{HF} + \sum_{i}^{occ.}\sum_{r}^{vir.} a_i^r\,\psi_i^r + \sum_{i<j}^{occ.}\sum_{r<s}^{vir.} a_{ij}^{rs}\psi_{ij}^{rs} + \cdots \qquad (6)$$

In der Gleichung entsprechen i sowie j den besetzten (occ.) und r als auch s den virtuellen (vir.) Molekülorbitalen der Hartree-Fock Wellenfunktion ψ_{HF}. Die Koeffizienten a stellen die Gewichtung der Konfigurationen dar. Der zweite Term beschreibt alle möglichen Einfachanregungen aus den besetzten Orbitalen in die virtuellen Orbitale. Der dritte Term stellt die Aufsummierung dar, die durch alle möglichen Zweifachanregungen entstehen. Die Wellenfunktion kann folglich auch für Dreifachanregungen und höhere Anregungen erweitert werden. Dieser Darstellung für single-reference CI (Configuration interaction) kann auf eine multireference CI (MRCI) erweitert werden. Dabei wird nicht eine Hartree-Fock Wellenfunktion sondern eine MCSCF Wellenfunktion (siehe 3.1) als Referenz verwendet.[21]

3.4.1 Formulierung des DFT/MRCI Hamiltonian nach Grimme und Waletzke[30]

Die Aufgabe bei der Entwicklung des DFT/MRCI (siehe 3.4) ist die Verbesserung des DFT/CI Singles (DFT/CIS), welche nur Einfachanregungen enthält. Das bedeutet, dass die CI-Matrixelemente, die durch die Mehrfachanregungen entstehen, überarbeitet werden müssen. Die Korrektur des DFT/CIS erfolgt über die mittlere Summe der Einfachanregungsbeiträge. [30,33]

Das Diagonalelement des effektiven Hamiltonian $\hat{H}^{DFT}$ ist in Gleichung (7) dargestellt.

Die dynamische Elektronenkorrelation wird durch KS-Berechnungen des Grundzustandes mittels der Kohn-Sham-Orbitalenergien beschrieben.[47]

$$\begin{aligned}&\langle n,\omega|\hat{H}^{DFT}-E^{DFT}|n,\omega\rangle\\&=\langle n,\omega|\hat{H}^{HF}-E^{HF}|n,\omega\rangle-\sum_{c}(F_{cc}^{HF}-F_{cc}^{KS})+\sum_{a}(F_{aa}^{HF}-F_{aa}^{KS})\\&\qquad+\frac{1}{n_{ex}}\sum_{a}\sum_{c}[p_1V_{aacc}-p_2V_{acac}]\end{aligned} \tag{7}$$

Die Indizes a und c der Anregungsoperatoren, durch welche die aktuelle Konfiguration gebildet wird, stehen für Aufhebung (annihilation) und Erzeugung (creation). Der Koeffizient n_{ex} beschreibt die Anregungsklasse (excitation class) der Besetzung $|n\rangle$ zur Referenzbesetzung $|\bar{n}\rangle$. Das Hartree-Fock-Matrixelement F^{HF} wird durch das Matrixelement des Kohn-Sham Fockoperators F^{KS} ersetzt. Die DFT Energie der Referenzdeterminante $|\overline{n,\omega}\rangle$ wird in der Gleichung mit E^{DFT} dargestellt. Des Weiteren müssen die Diagonalelemente durch skalierte Coulomb- sowie Austauschenergien über alle Elektron-Loch-Paare ergänzt werden. Der Faktor p_1 passt das Coulombintegral V_{aacc} an und ist abhängig von dem gewählten KS-Funktional.

Der Austauschparameter p_2 passt ebenfalls ein Austauschintegral an. Dieser hängt von der Anzahl der offenen Schalen N der Besetzung $|n\rangle$ ab und wird daher unterschiedlich für einen Singulett- und einen Triplettzustand definiert.[30,33]

$$\begin{aligned}{}^{1}p_2(N)&=p(0)+N*{}^{1}\alpha\\{}^{3}p_2(N)&=N*{}^{3}\alpha\end{aligned} \tag{8}$$

Die Größen ${}^{1}\mathrm{p}(0)$ und ${}^{3}\mathrm{p}(2)$ sowie ${}^{1}\alpha$, und ${}^{3}\alpha$ sind semiempirische Parameter. [30]

Die nicht diagonalen Elemente werden über die nachfolgende Gleichung beschrieben.[30,33]

$$\langle n,\omega|\widehat{H}^{DFT}|n',\omega'\rangle = \langle n,\omega|\widehat{H}^{HF}|n',\omega'\rangle * p_3 * \exp(-p_4 \Delta E_{nn'}^4) \quad (9)$$

Der Faktor p_3 skaliert die nicht diagonalen Elemente und wird eingeführt, damit die schon bei den Diagonalelementen berücksichtigten Korrelationseffekte nicht ein weiteres Mal berücksichtigt werden. Der Exponent enthält sowohl den Parameter p_4 als auch den Parameter $\Delta E_{nn'}$, der die Differenz der Konfigurationsenergien beschreibt. Der Exponent fungiert als Dämpfung, sodass die Wechselwirkung zwischen energetisch weit entfernten CSFs auf null dezimiert wird. Das bedeutet, dass weitestgehend nur die nicht dynamischen Effekte berücksichtigt werden.[30,33]

Die Außendiagonalelemente mit gleichem Raumteil und unterschiedlicher Spinkopplung ω können mit der nachfolgenden Gleichung berechnet werden.[30]

$$\langle n,\omega|\widehat{H}^{DFT}|n,\omega'\rangle = \langle n,\omega|\widehat{H}|n,\omega'\rangle \quad (10)$$

Der beschriebene Hamiltonoperator wird nachfolgend mit DFT/MRCI-S abgekürzt und steht für DFT/MRCI-standard.

3.4.2 Neukonstruktion des DFT/MRCI Hamiltonian

Die nachfolgende Formel stellt die neue Parametrisierung des Diagonalelements des DFT/CI Hamiltonian dar. [33,43]

$$\begin{aligned}
&\langle n,\omega|\hat{H}^{DFT} - E^{KS}|n,\omega\rangle \\
&= \langle n,\omega|\hat{H}^{HF} - E^{HF}|n,\omega\rangle - \sum_{c}(F_{cc}^{HF} - F_{cc}^{KS}) + \sum_{a}(F_{aa}^{HF} - F_{aa}^{KS}) \\
&\qquad - p_2 \sum_{\substack{i,j\in o \\ i>j}} V_{ijji}\eta_{ij}^{ji} - p_1 \sum_{\substack{i,j\in a \\ i>j}} V_{iijj} - p_1 \sum_{\substack{i,j\in c \\ i>j}} V_{iijj} \\
&\qquad + \sum_{i\in a}\sum_{i\in c}(p_1 V_{iijj} - \frac{p_2}{2} V_{ijji})
\end{aligned} \tag{11}$$

Der erste Term und die ersten beiden Summen haben sich nicht verändert. Die Integrale, die mit dem Parameter p_1 berichtigt werden, tragen zu Korrektur der elektrostatischen Wechselwirkung bei. Der Parameter p_1 entspricht dem gleichnamigen Parameter der ursprünglichen Formulierung (3.4.1). Für die diagonalen Matrixelemente werden weitere Faktoren verwendet, um die nicht klassischen Austauschbeiträge zu beschreiben. Sowohl der Faktor η als auch der Faktor p_2 verbessern diese Beiträge. Der Faktor η ist der nachfolgenden Formel beschrieben.[33]

$$\eta_{ij}^{ji} = \langle \rho\sigma_1 | \hat{\varepsilon}_i^{\,j} \hat{\varepsilon}_j^{\,i} | \rho\sigma_2 \rangle \tag{12}$$

Das Produkt der Einelektronoperatoren ist $\hat{\varepsilon}_i^{\,j}\hat{\varepsilon}_j^{\,i}$. Die räumliche Besetzung wird mit ρ und und der Spinzustand mit σ dargestellt. Damit die Doppelzählung von der dynamischen Korrelation verhindert wird, müssen die Außerdiagonalelemente ebenfalls gedämpft werden. Die nachfolgende Gleichung beschreibt diese Dämpfung. Der darin enthaltene Dämpfungsfaktor p_4 erlaubt eine Vorsortierung der Konfigurationen und ignoriert die energetisch hoch liegenden CSFs. [33,43]

$$\begin{aligned}
&\langle n,\omega|\hat{H}^{DFT}|n',\omega'\rangle = \langle n,\omega|\hat{H}^{HF}|n',\omega'\rangle f_{damp} \\
&f_{damp} = \frac{p_3}{1+\gamma * \operatorname{atan}(\gamma)} \; mit\; \gamma = (p_4 * \Delta E_{nn'})^5
\end{aligned} \tag{13}$$

Für die nichtdiagonalen Elemente mit gleichem Raumteil und unterschiedlichem Spinteil wird die nachfolgende Gleichung verwendet. [33,43]

$$\langle n,\omega|\hat{H}^{DFT}|n,\omega'\rangle = (1-p_2)\langle n,\omega|\hat{H}^{HF}|n,\omega'\rangle \quad (14)$$

Der neuparametrisierte DFT/MRCI Hamiltonian wird nachfolgend mit DFT/MRCI-R (DFT/MRCI-reparametrised)angegeben.

3.5 Verwendete Basissätze

Für die in dieser Arbeit verwendeten Übergangsmetallkomplexe sieht die Aufteilung des Triple-Zeta-Valence(TZV)-Basissatzes wie folgt aus:

Sc-Kr TZV: {842111/631/411} → (17s10p6d)/[6s3p3d][56]

Der def-TZV-Basissatz besteht aus jeweils 8, 4 ,3 und 2 Gauß-Typ-Orbitalen (GTOs) für das 1s, 2s, 3s und 4s Atomorbital. Das 2p Atomorbital wird mit 6 und das 3p Atomorbital mit 4 Funktionen beschrieben. Die d-Atomorbitale werden mit 6 GTOS dargestellt. Die 3s und 3p Funktionen werden als "split shell fashion" und die Funktionen des d-Atomorbitals als triplet valence kontrahiert. [56]
Für die Berücksichtigung der Polarisation wird für die Übergangsmetalle zusätzlich eine p-Funktion hinzugefügt.[56] Nachfolgend ist die Zusammensetzung des def-TZVP Basissatzes dargestellt. Dieser Basissatz wurde bei den Übergangsmetall-Hexaaquakomplexen verwendet.

Sc-Kr def-TZVP: (17s11p6d)/[6s4p3d][56]
O def-TZVP: (11s6p1d)/[5s3p1d][56]
H def-TZVP: (5s1p)/[3s1p][1]

Der def2-TZVP Basissatz ist eine leicht veränderte Variante des zuvor beschriebenen def-TZVP-Basissatzes und enthält, außer beim Wasserstoffatom, zusätzliche kontrahierte d- und f-Funktion. [65] Dieser Basissatz wurde für fünf Übergangsmetallkomplexe der ersten Gruppe verwendet.

Sc-Kr def2-TZVP: (17s11p7d1f)/[6s4p4d1f][65]
Ru def2-TZVP: (7s7p5d1f)/[6s4p3d1f][65]
C, N, O def2-TZVP: (11s6p2d1f)/[5s3p2d1f][66]
Cl def2-TZVP: (14s9p3d1f)/[5s5p2d1f][65]
H def2-TZVP: (5s1p)/[3s1p][1]

Für das Rutheniumatom wurde zusätzlich das def2-ecp[4] verwendet um den Rechenaufwand zu verringern. Bei effektiven Kernpotentialen (ecp) wird zwischen Rumpfelektronen, welche sich nah am Kern aufhalten, und Valenzelektronen unterschieden. Das effektive Kernpotential beschreibt die Wechselwirkung der Rumpfelektronen untereinander und die Wechselwirkung der Rumpfelektronen mit den Valenzelektronen. Die Interaktion zwischen den Valenzelektronen wird explizit ausgearbeitet.[15,17]

Für den $[Fe(CN)_5(py)]^{3-}$ - und den $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ -Komplex wurde der def2-SV(P) Basissatz verwendet.

Fe def2-SV(P): (11s9p5d)/[5s4p4d1f][55]
C, N def2-SV(P): (7s4p1d)/[3s2p1d][55]
H def2-SV(P): (4s)/[2s][1]

3.6 Funktional BH-LYP

In den durchgeführten Rechnungen wurde das Hybriddichtefunktional BH-LYP verwendet. In diesem unten dargestelltem Austauschkorrelationsfunktional gehen zu 50% der HF-Austauschterm $\frac{1}{2}E_X^{HF}[\rho]$ sowie zu 50% die Summe aus dem B88-Austauschterm $E_X^{B88}[\rho]$ und dem Austauschterm der Local Density Approximation (LDA) $E_X^{LDA}[\rho]$ein. Dazu wird das Korrelationsfunktional $E_C^{LYP}[\rho]$ addiert. [10,30,42]

$$E_{XC}^{BHLYP} = \frac{1}{2}E_X^{HF}[\rho] + \frac{1}{2}\left(E_X^{B88}[\rho] + E_X^{LDA}[\rho]\right) + E_C^{LYP}[\rho] \quad [10] \tag{15}$$

3.7 Ablauf der quantenchemischen Berechnungen

In allen DFT/MRCI-Rechnungen wurde als anfänglicher Referenzraum ein aktiver Raum von 10 Orbitalen mit 10 Elektronen gewählt, von denen 2 Elektronen angeregt werden dürfen.

Die verwendeten Geometrien der ersten Gruppe wurden von Daniel Escudero zur Verfügung gestellt, welcher diese durch Röntgenstrukturdaten oder bereits zuvor veröffentlichten Geometrieoptimierung des Grundzustandes mit den Funktionalen PBE, PBE0 und B3LYP erhalten hatte.[16,25,28,29,48,49,58] Die durchgeführten DFT/MRCI Rechnungen wurden fast alle mit dem def2-TZVP Basissatz durchgeführt. Bei dem $[Fe(CN)_5(py)]^{3-}$ - und dem $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ -Komplex wurde der def2-SV(P) Basissatz verwendet. Aufgrund der Tatsache, dass DFT/MRCI nur abelsche Symmetriepunktgruppen erlaubt, musste die ursprüngliche Symmetrie größtenteils auf die Punktgruppe C_{2v} reduziert werden. In der nachfolgenden Tabelle sind die jeweiligen Symmetrien der Moleküle, sowie die verwendeten Symmetrien in den Referenzrechnungen und den DFT/MRCI Rechnungen übersichtshalber aufgelistet. Durch die Reduzierung der Symmetrie von T_d auf C_{2v} zerfallen die Zustände T_1, T_2 und E zu A_2+B_1+B_2, A_1+B_1+B_2 und A_1+A_2. Die Reduzierung der O_h-Symmetrie auf C_{2v} ist allerdings nicht eindeutig. Sowohl A_{1g} als A_{2g} entsprechen in der reduzierten Symmetrie A_1. Der E_g-Zustand ergibt sich durch 2 A_1 und der T_{1g}- sowie der T_{2g}-Zustand durch die Kombination von A_2+B_1+B_2. Für die irreduziblen Darstellungen mit dem Index u ergeben sich die gleichen Kombinationen mit der Ausnahme, dass A_2 gegen A_1 tauscht und umgekehrt.

Tabelle 2: Verwendete Molekülsymmetrien

Komplex		Symmetrie		
		Geometrieoptimierung	CASPT2/RASPT2	DFT/MRCI
1	$[MnO_4]^-$	T_d [26]	T_d [58]	C_{2v} [26]
2	$Cr(CO)_6$	O_h [26]	D_{2h} [48]	C_{2v} [26]
3	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	O_h [26]	D_{2h} [49]	C_{2v} [26]
4	$[Fe(CN)_5(py)]^{3-}$	C_{2v} [28]	C_{2v} [28]	C_{2v} [26]
5	$[Fe(bpy)_3]^{2+}$	D_3 [29]	C_2 [29]	C_2 [26]
6	Ru-Komplex-1	C_{2v} [25]	C_{2v} [25]	C_{2v} [26]
7	Ru-Komplex-2	C_s [16]	C_s [16]	C_s [16]

In der anschließenden Tabelle ist die Anzahl der Wurzeln für jedes Molekül eingetragen. Insbesondere ist die Aufteilung der Wurzeln für die einzelnen irreduziblen Darstellungen der jeweiligen Symmetrie dargestellt. Für den $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ -Komplex wurden wie bei Daniel Escudero zwei Rechnungen mit unterschiedlicher Anzahl an Wurzeln durchgeführt. Die zweite Rechnung dient dazu, den LC-Zustand zu finden.

Tabelle 3: Anzahl der Wurzeln der Komplexe 1-7

			Anzahl der Wurzeln	
Komplex		Symmetrie	Singulett	Triplett
1	$[MnO_4]^-$	C_{2v}	$11A_1$, $10A_2$, $10B_1$, $10B_2$	
2	$Cr(CO)_6$	C_{2v}	$11A_1$, $10A_2$, $10B_1$, $10B_2$	$10A_1$, $10A_2$, $10B_1$, $10B_2$
3	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	C_{2v}	$11A_1$, $10A_2$, $10B_1$, $10B_2$	$10A_1$, $10A_2$, $10B_1$, $10B_2$
4	$[Fe(CN)_5(py)]^{3-}$	C_{2v}	$11A_1$, $10A_2$, $10B_1$, $10B_2$	
5	$[Fe(bpy)_3]^{2+}$	C_2	8A, 8B	
			1A, 25B	
6	Ru-Komplex-1	C_{2v}	$11A_1$, $10A_2$, $10B_1$, $10B_2$	
7	Ru-Komplex-2	C_s	21A', 20A''	

Die Geometrien der zweiten Gruppe wurden von Matija Zlatar bereitgestellt.[63] Diese zuvor mit BP86 geometrieoptimierten Moleküle haben alle T_h Symmetrie, da aufgrund der Wassermoleküle keine O_h Symmetrie erreicht werden kann.[63] Die CASPT2 und DFT/MRCI Rechnungen wurden mit einem def-TZVP Basissatz durchgeführt, der um eine diffuse d-Funktion erweitert wurde, um schwach gebundene Elektronen besser beschreiben zu können.[35] Die verwendete Punktgruppe ist bei allen Aquakomplexen D_{2h}. Dies bedeutet, dass der A_g-Zustand in beiden Punktgruppen gleich ist und der E_g Zustand zu 2 A_g

Zuständen zerfällt. Der T_g Zustand ergibt sich durch die Kombination von B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}. Für die Zustände mit dem Index u ist dieses Schema übertragbar.

Bei den CASPT2-Rechnungen ist zunächst eine HF-Rechnung am Grundzustand durchgeführt worden, um die Startorbitale zu bestimmen. Anschließend erfolgte eine MCSCF Rechnung. Nach Definition des aktiven Raums konnte daraufhin die CASPT2-Rechnung durchgeführt werden. Der aktive Raum umschließt jedes Mal 5 Orbitale. Die Anzahl der Elektronen variiert von Molekül zu Molekül.

In der nachfolgenden Tabelle ist die Anzahl der Wurzeln für die einzelnen irreduziblen Darstellungen aufgelistet. Die Reihenfolge der irreduziblen Darstellungen entspricht der Anordnung in den DFT/MRCI Rechnungen. Bei den CASPT2 Rechnungen wird eine andere Abfolge verlangt. Bei der DFT/MRCI-R Rechnung wird für den $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$-Komplex zusätzlich eine weitere Wurzel der A_g-Symmetrie berechnet.

Tabelle 4: Anzahl der Wurzeln der Komplexe 8-13

			Anzahl der Wurzeln (A_g B_{1g} B_{2g} B_{3g} A_u B_{1u} B_{2u} B_{3u})		
Komplex		Sym.	Singulett	Triplett	Quintett
8	$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	D_{2h}	1 2 2 2 0 0 0 0	0 2 2 2 0 0 0 0	
9	$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	D_{2h}			2 1 1 1 0 0 0 0
10	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	D_{2h}			2 1 1 1 0 0 0 0
11	$[Mn(H_2O)_6]^{3+}$	D_{2h}			2 1 1 1 0 0 0 0
12	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	D_{2h}	2 1 1 1 0 0 0 0	1 3 3 3 0 0 0 0	
13	$[V(H_2O)_6]^{3+}$	D_{2h}	0 1 1 1 0 0 0 0	0 3 3 3 0 0 0 0	

3.8 Verwendete Programme

Für die berechneten Anregungsenergien der betrachteten Moleküle wurde das TURBOMOLE 7.0[61] und das MRCI Programm[30,39] verwendet. Die CASPT2 Rechnungen wurden mittels MOLPRO[67] durchgeführt. Die Orbitale wurden mittels der Programme Jmol 13.3.7[36] und MOLDEN 5.1[57] graphisch dargestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Insgesamt ist an dreizehn Übergangsmetallkomplexen der neugeformte Hamiltonoperator getestet worden. Der nächste Abschnitt behandelt sieben verschiedene Komplexe mit Übergangsmetallen der ersten d-Reihe und verschiedenen Liganden. Diese Komplexe weisen sowohl MC, MLCT als auch LC-Zustände auf. Die Metalle besitzen unterschiedliche Oxidationsstufen und entweder drei oder vier d-Elektronen. Im zweiten Teil werden sechs Übergangsmetallkomplexe behandelt an denen sechs Wasserliganden oktaedrisch koordiniert sind. Diese Metalle weisen MC-Übergänge auf.

Für die jeweiligen Gruppen ist eine statistische Auswertung erstellt worden. Dazu zählt eine Auftragung der DFT/MRCI-Energien zu den ab-initio-Energien, die als Referenzwert dienen. Des Weiteren wird in einer Tabelle der Mittelwert X_{mean}, die Standardabweichung σ, welche die Streuung um die Literaturwerte beschreibt, die root-mean-square-deviation (RMSD) und die größte Abweichung nach oben (X_{min}, negativ) sowie die größte Abweichung nach unten (X_{max}, positiv) angegeben. Je näher der RMSD an Null liegt, desto besser stimmt die Methode mit den ab-initio Energien überein.

Zu Beginn erfolgt eine genauere Betrachtung der einzelnen Komplexe der ersten sieben Übergangsmetallkomplexe und darauf ein Vergleich dieser Komplexe. Dieses Vorgehen wird für die zweite Gruppe der Übergangsmetallkomplexe wiederholt.

4.1 Übergangsmetallkomplexe

Die in diesem Abschnitt behandelten Übergangsmetallkomplexe der ersten Gruppe sind in der nachfolgenden Abbildung nochmals dargestellt.

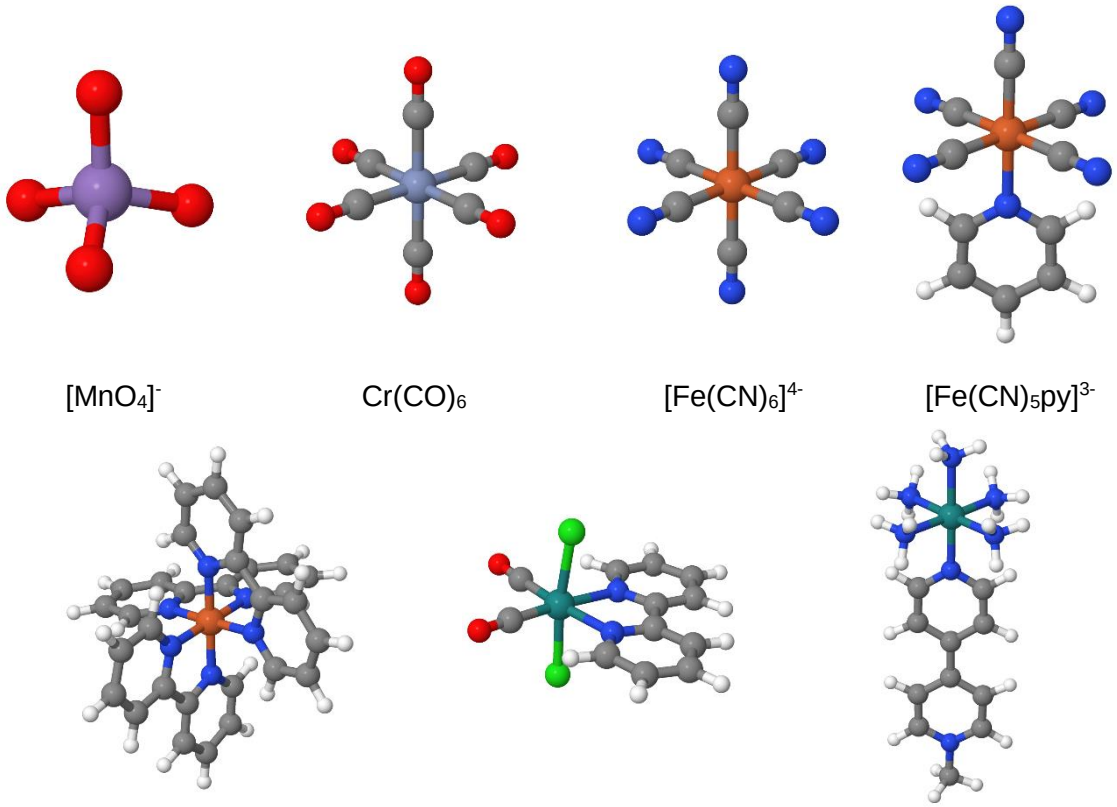


Abbildung 9: Betrachtete Übergangsmetallkomplexe

4.1.1 Permanganat $[MnO_4]^-$:

Das Permanganat besteht formal aus dem siebenfach positiv geladenen Übergangsmetall Mangan (d^0) und 4 tetraedisch angeordneten zweifach negativ geladenen Sauerstoff-Ionen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die ab initio Literaturwerte, die DFT/MRCI-S Energien sowie die DFT/MRCI-R Energien für ausgewählte Zustände und die dazugehörigen Oszillatorstärken in runden Klammern aufgelistet. Für beide DFT/MRCI-Rechnungen wurde die gleiche Anzahl an Wurzeln verwendet. Allerdings wurden bei DFT/MRCI-R einige Zustände nicht gefunden. Dafür wurden künstlich niedrig liegende Zustände gefunden, die über Doppelanregungen beschrieben werden. Möglich wäre es, dass die fehlenden Anregungen bei einer höheren Anzahl an Wurzeln noch vorkommen.

Tabelle 5: Ausgewählte Anregungsenergien (in eV) und Oszillatorenstärken (Werte in runden Klammern) von $[MnO_4]^-$ für unterschiedliche Methoden

Zustand	RASPT2(24;17)[58]	DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-R
1 $^1T_1$ (1 $t_1 \rightarrow 2$ e)	1,93 (0,000)	2,38 (0,000) 2,38 (0,000) 2,50 (0,000)	1,77 (0,000) 1,77 (0,000) 1,88 (0,000)
1 $^1T_2$ (1 $t_1 \rightarrow 2$ e)	2,33 (0,004)	2,74 (0,013) 2,80 (0,011) 2,80 (0,011)	2,00 (0,013) 2,00 (0,011) 2,07 (0,011)
2 $^1T_1$ (4 $t_2 \rightarrow 2$ e)	3,39 (0,000)	4,06 (0,000) 4,06 (0,000) 4,11 (0,000)	3,45 (0,000) 3,45 (0,017) 3,46 (0,017)
2 $^1T_2$ (4 $t_2 \rightarrow 2$ e)	3,53 (0,002)	4,21 (0,003) 4,21 (0,003) 4,23 (0,004)	
3 $^1T_1$ (1 $t_1 \rightarrow 5$ t_2)	3,93 (0,000)	4,37 (0,000) 4,38 (0,000) 4,38 (0,000)	3,59 (0,00) 3,63 (0,00) 3,63 (0,00)
1 ^1E (1 $t_1 \rightarrow 5$ t_2)	3,90 (0,000)	4,39 (0,000) 4,40 (0,000)	
1 $^1A_2$ (1 $t_1 \rightarrow 5$ t_2)	3,89 (0,000)	4,42 (0,000)	
3 $^1T_2$ (1 $t_1 \rightarrow 5$ t_2)	4,20 (0,006)	4,76 (0,017) 4,76 (0,017) 4,79 (0,015)	
2 $^1A_1$ (4 $t_2 \rightarrow 5$ t_2)	5,10 (0,000)	5,89 (0,000)	

Der anschließenden Abbildung ist zu entnehmen, dass die DFT/MRCI-R Energien näher an den RASPT2-Werten liegen und die Energie eher unterschätzen. Die DFT/MRCI-S Energien hingegen überschätzen die Energien der Zustände. Teilweise liegen zwischen den beiden DFT/MRCI-Rechnungen bis zu 0,8 eV (1 $^1T_2$).

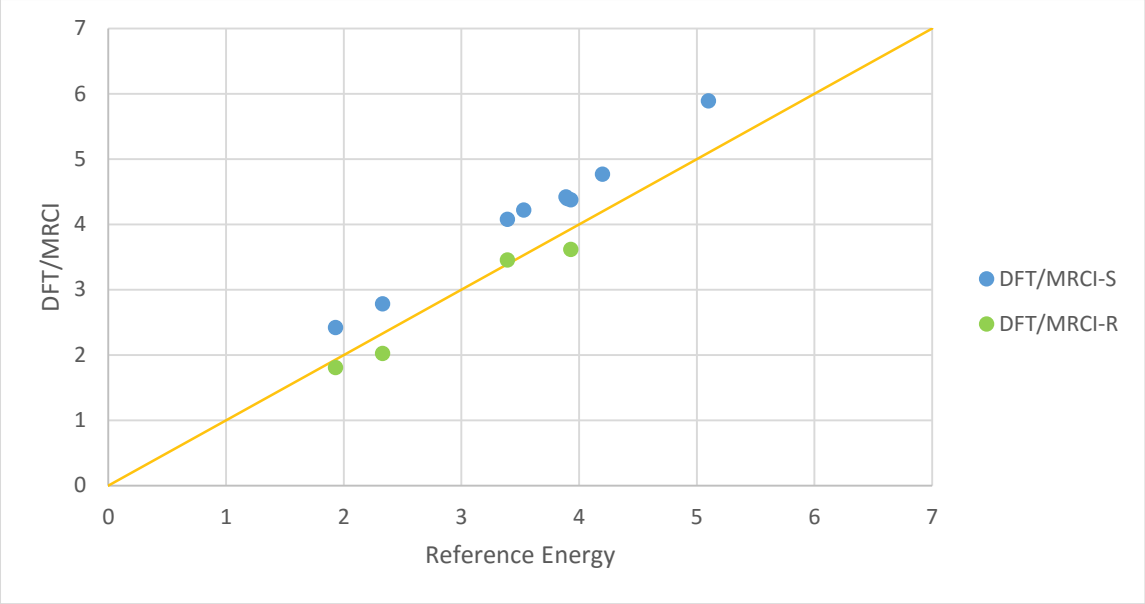


Abbildung 10: Korrelation der DFT/MRCI-S und DFT/MRCI-R Energien mit den Referenzrechnungen von $[MnO_4]^-$

In der nachfolgenden Tabelle sind die statistischen Merkmale aufgetragen. Daran wird nochmals deutlich, dass die DFT/MRCI-R Methode besser zutreffende Energien liefert, jedoch nicht alle Zustände gefunden werden.

Tabelle 6: Statistische Analyse der ausgewählten Zustände von $[MnO_4]^-$

$[MnO_4]^-$	DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-R
Xmean [eV]	-0,57	0,17
σ	0,11	0,15
RMSD [eV]	0,58	0,23
min Xi [eV]	-0,79	-0,06
max Xi [eV]	-0,45	0,31

Bei diesem Molekül muss jedoch beachtet werden, dass die nicht dynamischen Korrelationseffekte sehr wichtig sind. Der Komplex weist Doppelbindungscharakter auf, der zu einschneidenden Korrelationseffekten führt, welche wiederum teilweise starke Beiträge aus Doppelanregungen besitzen. Des Weiteren könnte es sein, dass der klein gewählte CI-Raum nicht alle wichtigen statischen Korrelationseffekte berücksichtigen kann. [26]

4.1.2 Chromhexacarbonyl $Cr(CO)_6$:

Chromhexacarbonyl besteht aus dem ungeladenen Chromatom und 6 neutralen oktaedrisch angeordneten Kohlenstoffmonoxid Liganden. Dieser Ligand ist ein schlechter σ-Donor und ein guter π-Akzeptor.[34] Das Molekül besitzt O_h Symmetrie.

In der nachfolgenden Tabelle sind die wichtigsten Singulett- und Triplettanregungen der verschiedenen Methoden aufgelistet. Für das Molekül gibt es sowohl MLCT als auch MC-Zustände. Die RASPT2-Energien stimmen gut mit den experimentellen Daten überein und können daher gut als Referenzwert verwendet werden.

Tabelle 7: Ausgewählte Übergangsenergien (in eV) und Oszillatorstärken (in Klammern) von $Cr(CO)_6$ für unterschiedliche Methoden

Zustand	RASPT2[48,62] (10,0,4;0,10,14)	DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-R	Expt.[9]
1 ^1T_1u (^{1}MLCT)	4,50 (0,20)[62]	4,74 (0,075) 4,74 (0,075) 4,74 (0,075)	4,59 (0,083) 4,59 (0,083) 4,59 (0,083)	4,43
1 ^1T_1g (^{1}MC)	4,98 (0,00)[62]	4,77 (0,000) 4,77 (0,000) 4,79 (0,000)	4,81 (0,000) 4,81 (0,000) 4,83 (0,000)	
2 ^1T_1u (^{1}MLCT)	5,42 (2,57)[62]	5,76 (0,797) 5,76 (0,797) 5,76 (0,797)	5,54 (0,756) 5,54 (0,756) 5,54 (0,756)	5,41
1 ^3T_1g (^{3}MC)	4,28[48]	4,57 4,57 4,58	4,49 4,49 4,50	
1 ^3T_2g (^{3}MC)	4,6[48]	4,85 4,85 4,85	4,81 4,82 4,82	

In der nachfolgenden Abbildung wird deutlich, dass sich die beiden DFT/MRCI-Methoden ähnlich verhalten. Des Weiteren liegen die Energien dieser beiden Methoden sehr nah beieinander. Vor allem die Abweichung bei den Triplett-Anregungen ist sehr gering. Dort beträgt die größte Abweichung 0,08 eV. Die größte Abweichung bei den Singulettanregungen beträgt ca. 0,2 eV. Im Vergleich zum Permanganatanion ist dieses Molekül weniger multi-konfigurationell und die Hauptkonfigurationen sind bei beiden Methoden alles Einfachanregungen.

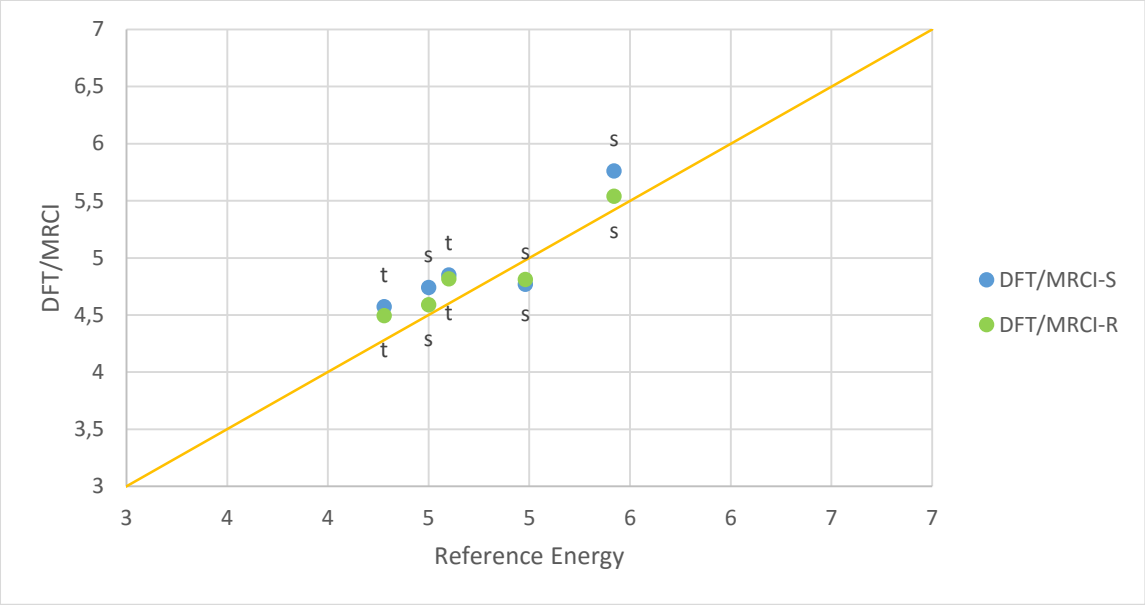


Abbildung 11: Korrelation der DFT/MRCI-S und DFT/MRCI-R Energien mit den Referenzrechnungen von $Cr(CO)_6$

An der unteren Tabelle wird deutlich, dass die DFT/MRCI-R Methode mit einem RMSD von 0,17 eV besser ist und eine geringere Streuung um die Literaturwerte aufweist.

Tabelle 8: Statistische Analyse von $Cr(CO)_6$

$Cr(CO)_6$	DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-R
Xmean [eV]	-0,18	-0,09
σ	0,20	0,14
RMSD [eV]	0,27	0,17
min Xi [eV]	-0,34	-0,22
max Xi [eV]	0,21	0,17

4.1.3 Hexacyanidoferrat(II) $[Fe(CN)_6]^{4-}$:

Dieser Komplex besteht formal aus einem zweifach positiv geladenen Eisen-Kation und sechs einfach negativ geladenen Cyanid-Anionen. Dieser Komplex besitzt ebenfalls O_h-Symmetrie.

In den aus der Literatur genommen Daten der CASPT2-Rechnung sind keine symmetrieerlaubten MLCT-Anregungen enthalten. Daher kann für diese beiden Zustände nur der Vergleich mit den experimentell erhobenen Daten gemacht werden.

Aufgrund der geringeren kovalenten Metall-Ligand-Bindung im Vergleich zum Permanganatanion sind die Korrelationseffekte weniger ausgeprägt und der kleinere aktive Raum ist daher ausreichend.[26]

Tabelle 9: Ausgewählte Anregungsenergien (in eV) und Oszillatorenstärken (Werte in runden Klammern) von $[Fe(CN)_6]^{4-}$ für unterschiedliche Methoden

Zustand	CASPT2(10,10)[49]	DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-R	Expt.[7]
1 ^1T_1g (^{1}MC)	3,60 (0,00)	3,19 (0,000) 3,21 (0,000) 3,22 (0,000)	3,05 (0,000) 3,06 (0,000) 3,06 (0,000)	3,80-3,94
1 ^1T_2g (^{1}MC)	4,33 (0,00)	4,96 (0,000) 4,96 (0,000) 4,96 (0,000)	4,63 (0,000) 4,64 (0,000) 4,64 (0,000)	4,43-4,77
3 ^1T_1u (^{1}MLCT)	…	5,41 (0,054) 5,41 (0,054) 5,42 (0,055)	4,95 (0,042) 4,95 (0,042) 4,95 (0,042)	5,69-5,89
4 ^1T_1u (^{1}MLCT)	…	6,03 (0,000) 6,03 (0,001) 6,03 (0,000)	5,49 (0,000) 5,49 (0,000) 5,49 (0,000)	6,2
1 ^3T_1g (^{3}MC)	2,67	2,59 2,59 2,62	2,57 2,57 2,59	2,94

In der nachfolgenden Abbildung sind die DFT/MRCI-Energien gegen die Referenzenergien, also die CASPT2-Energien aufgetragen. Bei jedem Zustand sind die DFT/MRCI-R Energien tiefer als die DFT/MRCI-S Energien. Insgesamt liegen aber die DFT/MRCI-S Werte näher an den Referenzenergien als die DFT/MRCI-R Werte. Die Energien jedes Zustandes, bis auf einen, werden generell unterschätzt. Der energetisch höher liegende ^{1}MC Zustand ist um 0,63 eV für DFT/MRCI-S und um ungefähr 0,3 eV für DFT/MRCI-R zu hoch im Vergleich zu den CASPT2-Werten. Nur für diesen Zustand ist DFT/MRCI-R besser als DFT/MRCI-S

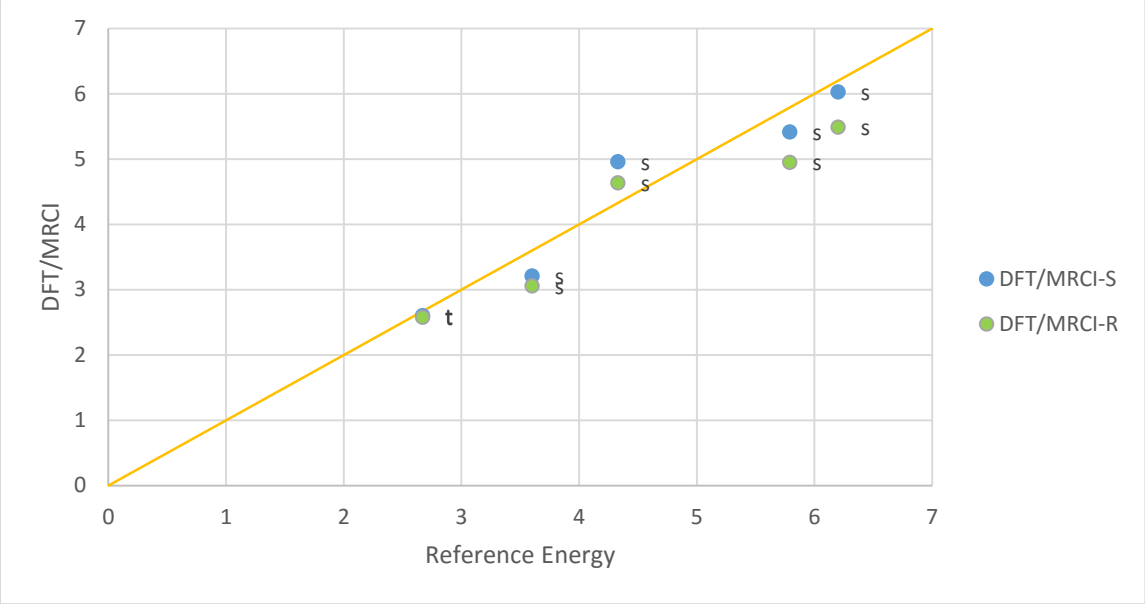


Abbildung 12: Korrelation der DFT/MRCI-S und DFT/MRCI-R Energien mit den Referenzrechnungen von $[Fe(CN)_6]^{4-}$

In der nachfolgenden Tabelle sind die statistischen Angaben aufgelistet. Der RMSD zeigt, dass für diesen Komplex insgesamt die DFT/MRCI-S Methode besser zutrifft. Die maximale Abweichung nach unten ist allerdings bei DFT/MRCI-S größer als bei DFT/MRCI-R.

Tabelle 10: Statistische Analyse von $[Fe(CN)_6]^{4-}$

$[Fe(CN)_6]^{4-}$	DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-R
Xmean [eV]	0,08	0,38
σ	0,37	0,42
RMSD [eV]	0,38	0,57
min Xi [eV]	-0,63	-0,31
max Xi [eV]	0,39	0,84

4.1.4 Pentacyanidopyridilferrat(II) $[Fe(CN)_5(py)]^{3-}$:

Dieser Komplex ist ein etwas größerer Übergangsmetallkomplex und besteht formal aus einem zweifach positiv geladenem Eisenkation, fünf negativ geladenen Cyanidionen und einen neutralen Pyridin-Liganden.

Das Spektrum dieses Komplexes wird bei tiefer liegenden Energien des UV/VIS Bereichs durch MLCT-Zustände verschiedener Symmetrien geformt. Darauf folgen höher liegende MC-Zustände.[26]

Tabelle 11: Ausgewählte Übergangsenergien (in eV) und Oszillatorstärken (in Klammern) von $Fe(CN)_5(py)$ für unterschiedliche Methoden

Zustand CASPT2	CASPT2(14,14)/(10,10)[28]	DFT/MRCI	DFT/MRCI-new
1 $^1B_1$ (^{1}MLCT)	0,77 (0,00)	0,52 (0,000)	0,38 (0,000)
1 $^1A_2$ (^{1}MLCT)	0,72 (0,00)	0,53 (0,000)	0,36 (0,000)
1 $^1A_1$ (^{1}MLCT)	0,96 (0,01)	1,16 (0,267)	1,23 (0,165)
2 $^1A_2$ (^{1}MLCT)	1,36 (0,00)	1,33 (0,000)	0,98 (0,000)
2 $^1B_1$ (^{1}MLCT)	1,34 (0,00)	1,38 (0,000)	0,98 (0,000)
1 $^1B_2$ (^{1}MLCT)	1,49 (0,00)	1,39 (0,000)	1,12 (0,000)
2 $^1B_2$ (^{1}MC)	2,89 (0,00)	2,82 (0,002)	2,93 (0,001)
3 $^1B_1$ (^{1}MC)	3,03 (0,00)	2,93 (0,001)	3,14 (0,000)
2 $^1A_1$ (^{1}MC)	3,49 (0,00)	3,34 (0,003)	3,33 (0,001)

In der folgenden Abbildung ist deutlich sichtbar, wie gut die DFT/MRCI Energien mit den CASPT2-Energien übereinstimmen. Bei den energetisch tief liegenden MLCT-Zuständen sind die Differenzen zwischen den Methoden etwas größer und zwar für DFT/MRCI-S ungefähr 0,2 eV und für DFT/MRCI-R etwa 0,4 eV. Diese Unterschätzung der Energien bei tiefer liegenden Zuständen ist ebenfalls schon bei dem $[Fe(CN)_6]^{4-}$-Komplex aufgefallen. Die anderen Zustände besitzen nur eine Differenz zwischen DFT/MRCI-S und CASPT2 von ungefähr 0,1 eV. Beim DFT/MRCI-R sind die Differenzen vor allem bei den MLCT-Zuständen größer und zwar bis zu 0,38 eV. Bei den MC-Zuständen liegt die größte Abweichung bei 0,16 eV.

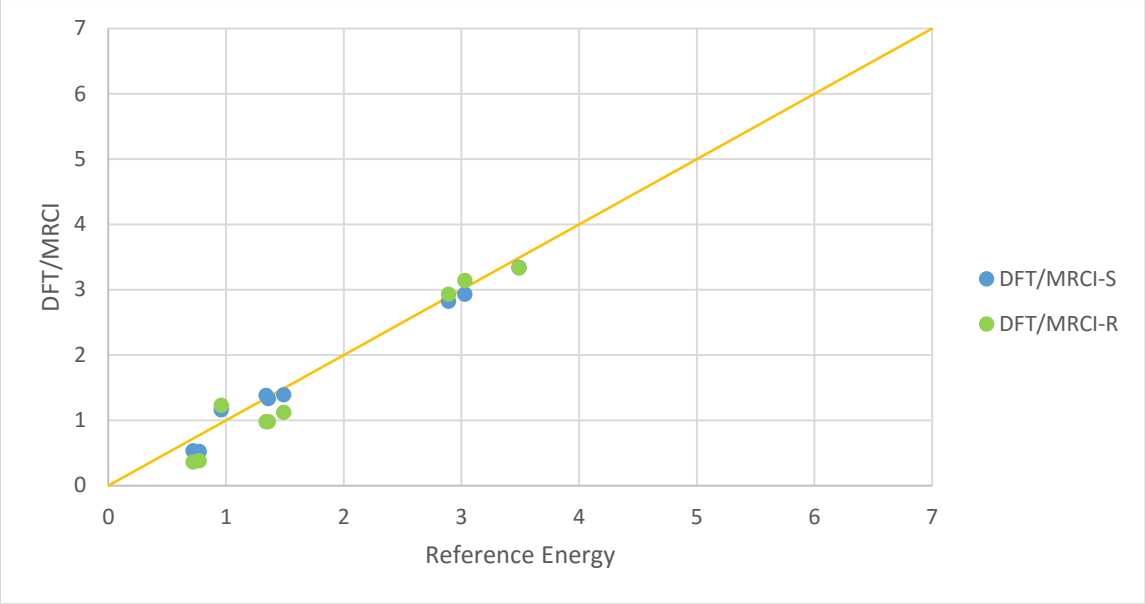


Abbildung 13: Korrelation der DFT/MRCI-S und DFT/MRCI-R Energien mit den Referenzrechnungen von $[Fe(CN)_5(py)]^{3-}$

In der anschließenden Tabelle sind die statistischen Daten für diesen Komplex aufgelistet. Die maximalen Abweichungen und die Streuung sind bei DFT/MRCI-R größer als bei DFT/MRCI-S. Der RMSD zeigt, dass die DFT/MRCI-S Methode für diesen Komplex insgesamt besser ist als die DFT/MRCI-R Methode.

Tabelle 12. Statistische Analyse von $[Fe(CN)_5(py)]^{3-}$

$[Fe(CN)_5(py)]^{3-}$	DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-R
Xmean [eV]	0,07	0,18
σ	0,13	0,24
RMSD [eV]	0,14	0,30
min Xi [eV]	-0,20	-0,27
max Xi [eV]	0,25	0,39

4.1.5 Tris(2,2'-bipyridine)ferrat(II) $[Fe(bpy)_3]^{2+}$:

Der fünfte Komplex besteht ebenfalls formal aus einem zweifach positiv geladenen Eisenkation und drei neutralen Bipyridinliganden. Diese Chelatliganden binden an zwei Stellen an dem Metallion und dieser Komplex besitzt eine C_2-Symmetrie. Die aus der Literatur genommen CASPT2-Energien wurden mit einem Douglas-Kroll-Hamiltonian berechnet. Dies bedeutet, dass skalar relativistische Effekte in der Rechnung berücksichtigt wurden. Für die DFT/MRCI-Rechnungen wurden aber keine relativistischen Effekte berücksichtigt.

Dies bedeutet, dass durch die energetische Absenkung von s- und p-Orbitalen die Anregungsenergie bei einem MLCT-Zustand kleiner werden müsste. In der anschließenden Tabelle kann abgelesen werden, dass der Unterschied zwischen den beiden DFT/MRCI-Rechnungen und den CASPT2-Energien bei den MC-Zuständen größer ist als bei den MLCT-Zuständen. Die Energien der beiden DFT/MRCI-Methoden sind in der unteren Tabelle für jeden Zustand kleiner bis auf den 5 ^{1}A Zustand im Vergleich zu den CASPT2-Energien.

Tabelle 13: Ausgewählte Übergangsenergien (in eV) und Oszillatorstärken (in Klammern) von $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ für unterschiedliche Methoden

Zustand	CASPT2(10,15)/(12,12)[29]	DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-R
2 ^{1}A (^{1}MC)	2,44	1,71 (0,000)	1,98 (0,000)
1 ^{1}B (^{1}MC)	2,47	1,71 (0,000)	1,99 (0,000)
2 ^{1}B (^{1}MC)	2,48	1,91 (0,000)	2,18 (0,000)
3 ^{1}B (^{1}MC)	2,59	2,39 (0,001)	2,39 (0,002)
3 ^{1}A (^{1}MLCT)	2,51	2,39 (0,001)	2,39 (0,001)
4 ^{1}B (^{1}MLCT)	2,65	2,56 (0,001)	2,50 (0,000)
4 ^{1}A (^{1}MLCT)	2,59	2,57 (0,028)	2,53 (0,032)
5 ^{1}A (^{1}MLCT)	2,72	2,77 (0,004)	2,96 (0,002)
19 ^{1}B (^{1}LC)	~4,65	4,42 (0,274)	4,23 (0,293)

In der nächsten Abbildung sind wie zuvor die DFT/MRCI-Energien gegen die Referenzenergien aufgetragen. Auch bei diesem Komplex werden die Anregungsenergien für Zustände niedriger Energie unterschätzt. Dieses Verhalten trifft bei allen drei Komplexen mit einem zweifach positiv geladenen Eisenkation zu. Allerdings liegen dieses Mal, wie bei $[Fe(CN)_6]^{4-}$, die DFT/MRCI-S Energien tiefer als die DFT/MRCI-R Energien.

Die höher liegenden Zustände stimmen sehr gut mit den CASPT2-Ergebnissen überein. Ebenfalls stimmen für diese Zustände die Energien der verschiedenen DFT/MRCI-Methoden sehr gut überein. Erst beim 5 ¹A Zustand wird die Differenz wieder größer mit einer Differenz von 0,19 eV.

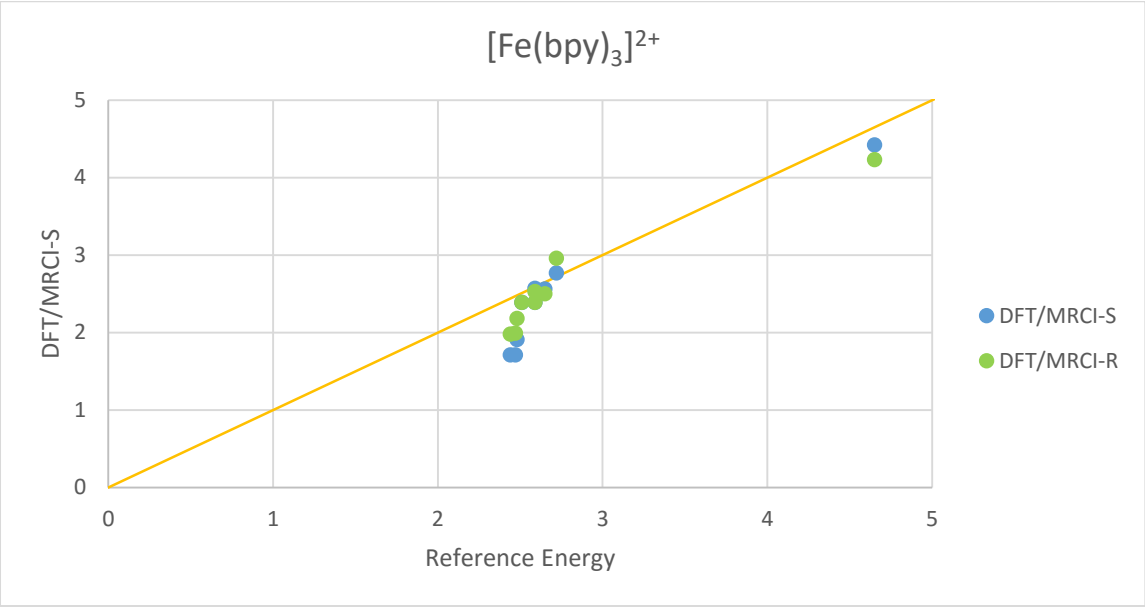


Abbildung 14: Korrelation der DFT/MRCI-S und DFT/MRCI-R Energien mit den Referenzrechnungen von $[Fe(bpy)_3]^{2+}$

In der unteren Tabelle sind die statistischen Daten aufgelistet. Die DFT/MRCI-S Methode hat nur eine geringe Abweichung nach oben und zwar von 0,05 eV. Die Abweichungen nach unten sind größer als bei DFT/MRCI-R. Insgesamt ist die DFT/MRCI-R Rechnung besser.

Tabelle 14: Statistische Analyse von $[Fe(bpy)_3]^{2+}$

$[Fe(bpy)_3]^{2+}$	DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-R
Xmean [eV]	0,30	0,22
σ	0,29	0,22
RMSD [eV]	0,42	0,31
min Xi [eV]	-0,05	-0,24
max Xi [eV]	0,76	0,48

4.1.6 Ruthenium-Komplexe

In der nachfolgenden Tabelle sind ausgewählte Übergangsenergien für den ersten Rutheniumkomplex (Bipyridindicarbonyldichloridoruthenium(II) *trans*(Cl)-Ru(bpy)$Cl_2(CO)_2$) zu sehen. Dieser Komplex enthält formal ein zweifach geladenes Rutheniumkation (d^5), zwei einfach negativ geladene Chloranionen, zwei neutrale Carbonyl-Liganden sowie einen ebenfalls neutralen Bipyridin-Liganden, welcher zweifach koordinativ an dem Metallkation bindet.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Energien für den ersten Ruthenium-Komplex aufgetragen. Die MS-RASPT2-Berechnungen wurden mit einem Douglas-Kroll-Hamiltonian durchgeführt und bei den beiden DFT/MRCI-Rechnungen wurde das def2-ecp[4] verwendet.

Tabelle 15: Ausgewählte Übergangsenergien (in eV) und Oszillatorstärken (in Klammern) von *trans*(Cl)-Ru(bpy)$Cl_2(CO)_2$ für unterschiedliche Methoden

Zustand	MS-RASPT2 (16,3,3;4,7,4)[25]	DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-R
2 $^1A_1$ (^{1}MLCT)	3,34 (0,06)	2,81 (0,028)	2,80 (0,027)
1 $^1B_1$ (^{1}MC)	3,36 (0,01)	2,92 (0,005)	3,07 (0,006)
4 $^1B_2$ (^{1}MLCT)	3,96 (0,01)	3,99 (0,016)	3,96 (0,000)
5 $^1B_2$ (^{1}LC)	3,70 (0,31)	4,09 (0,328)	4,14 (0,350)

Bei diesem Molekül sind die Energien der beiden MLCT-Übergänge des DFT/MRCI-S und des DFT/MRCI-R um höchstens 0,03 eV voneinander entfernt und die Energien des DFT/MRCI-R sind geringfügig kleiner als bei DFT/MRCI-S.

Bei dem MC und dem LC-Zustand ist die Energie des DFT/MRCI-R höher als die des DFT/MRCI-S. Die beiden tiefst liegenden Zustände, die in der MS-RASPT2-Rechnung entartet sind, sind in den beiden DFT/MRCI-Rechnungen nicht entartet. Auch bei diesem Komplex werden die beiden tief liegenden Zustände unterschätzt. Dies scheint ein Trend für die 3d und 4d-Metalle zu sein.[26]

Der achte Komplex (Pentaammin(1-methyl-4,4´-bipyridin)ruthenium(III) [$Ru(NH_3)_5$(1-CH_3-4,4'-bpy)]$^{3+}$) besteht aus einem dreifach positiv geladenen Rutheniumion (d^4), fünf neutralen Ammoniak-Liganden und einem neutralen 4-methyl-4,4'-bipyridin-Liganden.

Der Übergangsmetallkomplex weist C_s-Symmetrie auf.

Für diesen Komplex ist nur der erste spinerlaubte Übergang in der anschließenden Tabelle aufgelistet. Der RASPT2-Wert ist höher als der experimentelle Wert. Die DFT/MRCI-Energien liegen zwischen diesen beiden Ergebnissen. Der Trend, dass tief liegende

Zustände bei 4d-Metallen bezüglich der ab initio Energien unterschätzt werden, wird auch für diesen Komplex bestätigt. Die beiden DFT/MRCI Energien unterscheiden sich nur um 0,05 eV.

Tabelle 16: Ausgewählte Übergangsenergien (in eV) und Oszillatorstärken (in Klammern) von Ru-Komplex 2 für unterschiedliche Methoden

Zustand	RASPT2 (18,18)[16]	DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-R
2 ^{1}A' (^{1}MLCT)	2,84 (0,22)	2,66 (0,340)	2,61 (0,303)

In der nachfolgenden Abbildung sind die beschriebenen Zustände für beide Ruthenium-Komplexe aufgetragen. Für diese beiden Komplexe sind die beiden DFT/MRCI Methoden insgesamt gleich gut geeignet.

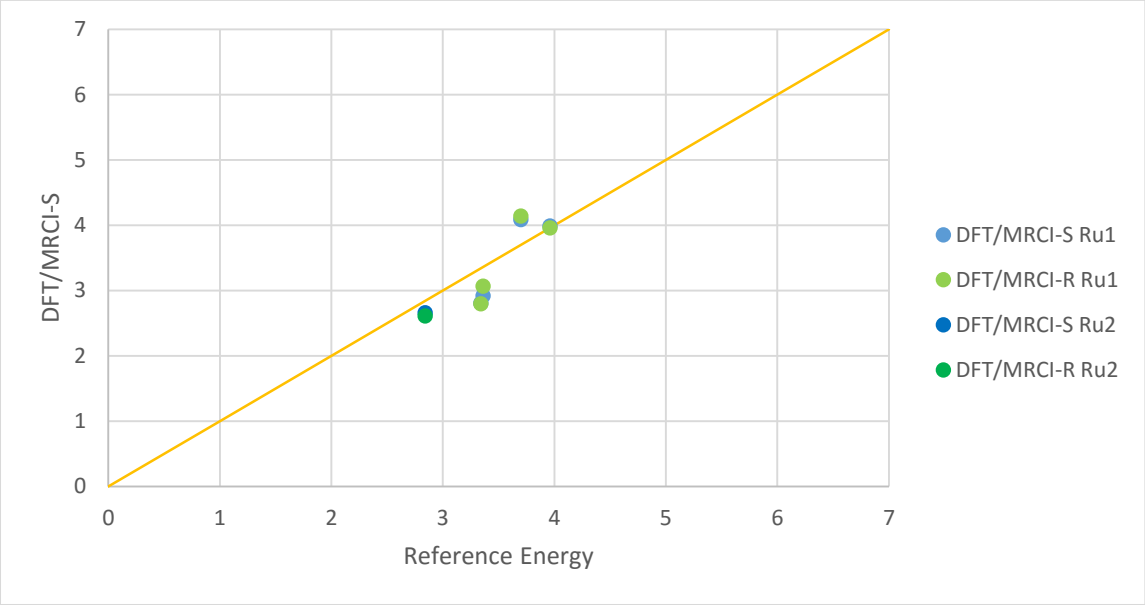


Abbildung 15: Korrelation der DFT/MRCI-S und DFT/MRCI-R Energien mit den Referenzrechnungen vom Ru1- und Ru2-Komplex

An der nachfolgenden Tabelle wird nochmals deutlich, dass die DFT/MRCI-Methoden für beide Ruthenium-Komplexe sehr ähnlich sind. Sowohl der RMSD als auch die Streuung sind nahezu gleich.

Tabelle 17: Statistische Analyse vom Ru1- und Ru2-Komplex

Ru1 und Ru2	DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-R
Xmean [eV]	0,15	0,12
σ	0,33	0,33
RMSD [eV]	0,36	0,35
min Xi [eV]	-0,39	-0,44
max Xi [eV]	0,53	0,54

4.1.7 Genereller Vergleich der Übergangsmetallkomplexe

Im Folgenden ist die statistische Auswertung für diese sieben Moleküle dargestellt. In den beiden nachfolgenden Abbildungen sind die DFT/MRCI-Energien gegen die Literaturenergien der ab initio Rechnungen aufgetragen. Aufgrund der notwendigen Symmetriereduzierung der meisten Komplexe bei den DFT/MRCI-Energien wurde aus den zusammengehörigen Energien für jeweils einen Zustand der arithmetische Mittelwert bestimmt. In der ersten Abbildung befinden sich die Energien, welche mit dem Standard-Hamiltonian ermittelt wurden. In der darauf folgenden Abbildung sind die Energien des neuparametrisierten Hamiltonian dargestellt.

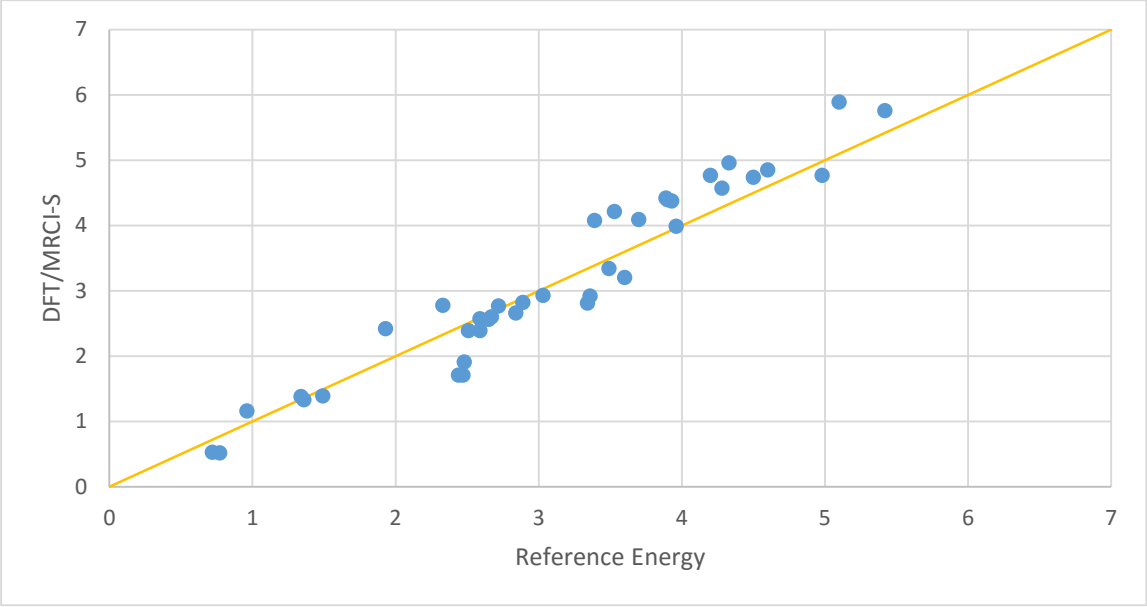


Abbildung 16: Korrelation der DFT/MRCI-S Energien mit den Referenzrechnungen

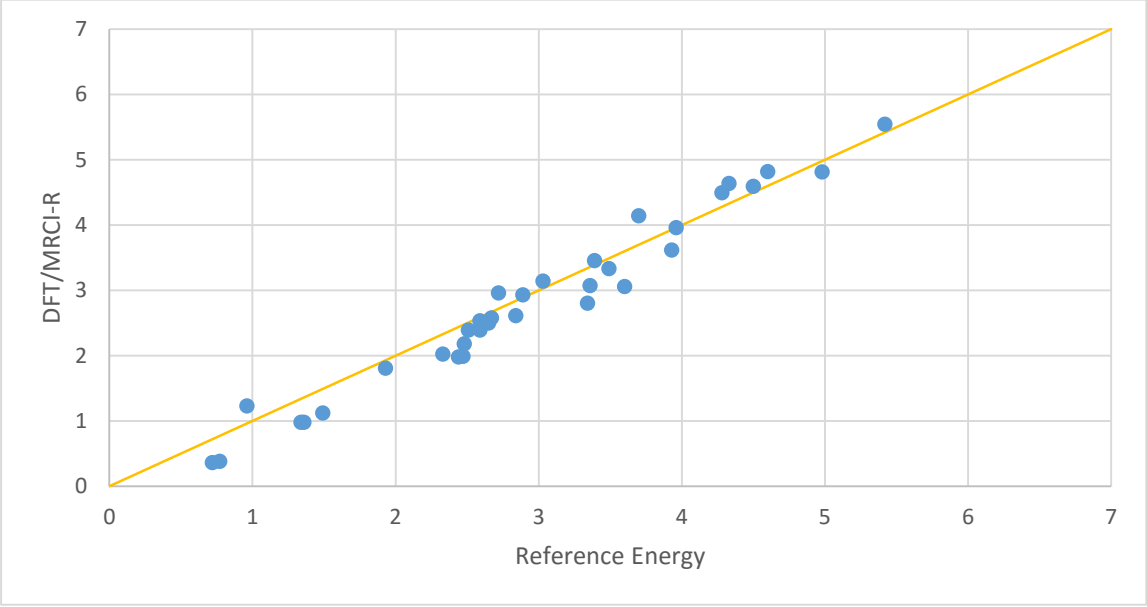


Abbildung 17: Korrelation der DFT/MRCI-R Energien mit den Referenzrechnungen

An den Abbildungen ist zu erkennen, dass die DFT/MRCI-S Werte stärker um die Literaturwerte streuen als die DFT/MRCI-R-Werte. Insgesamt verhalten sich die Berechnungen ähnlich. Auffällig ist, dass die Energien der unteren Zustände vorwiegend unterschätzt werden und Zustände höherer Energie größtenteils überschätzt werden. In der unteren Tabelle sind der Mittelwert, die Standardabweichung sowie der RMSD angegeben. Des Weiteren sind die größte Abweichung nach unten sowie die größte Abweichung nach oben angegeben. Der Tabelle ist zu entnehmen, dass insgesamt die DFT/MRCI-R Werte besser zutreffen als die DFT/MRCI-S-Werte.

Tabelle 18: Statistische Analyse der ausgewählten Zustände aller Komplexe

	DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-R
Xmean [eV]	-0,06	0,13
σ	0,40	0,30
RMSD [eV]	0,40	0,33
min Xi [eV]	-0,79	-0,44
max Xi [eV]	0,76	0,54

Um die Abweichungen genauer betrachten zu können, sind in den nachfolgenden Abbildungen die Zustandsenergien der DFT/MRCI-Energien für die MC-Zustände gegen die aus der Literatur bekannten CASPT2-Energien aufgetragen. Bei drei Komplexen gibt es MC-Zustände und zwar für $Fe(CN)_6$, $Cr(CO)_6$ und $Febpy_3$. Zusätzlich wurde in der Abbildung markiert, ob es sich um einen Singulettzustand (s) oder einen Triplettzustand (t) handelt.

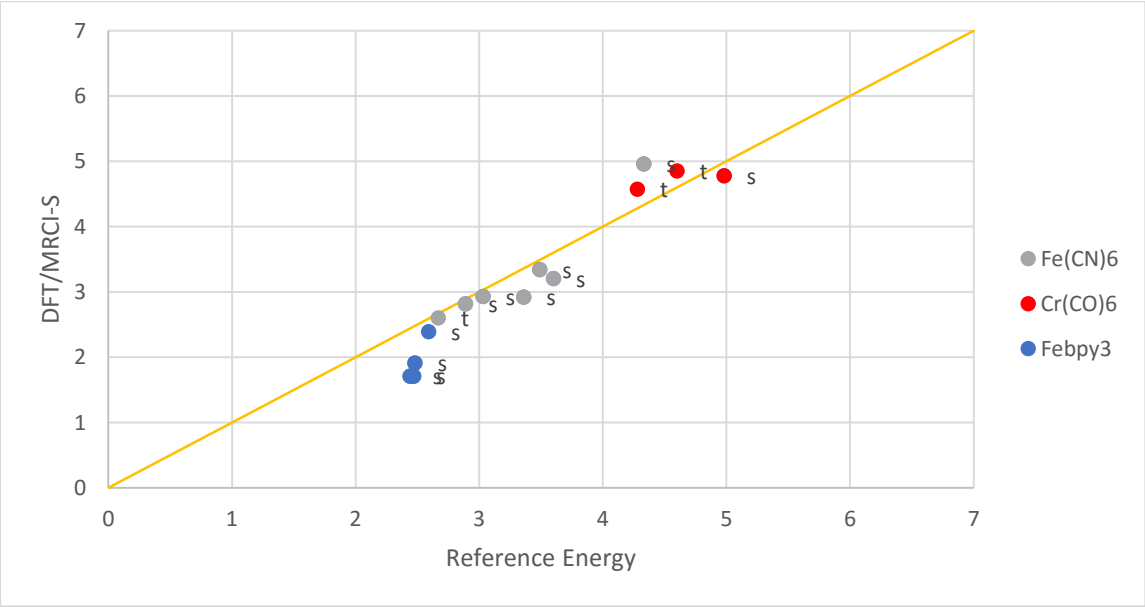


Abbildung 18: Korrelation der DFT/MRCI-S Energien mit den Referenzrechnungen der MC-Zustände

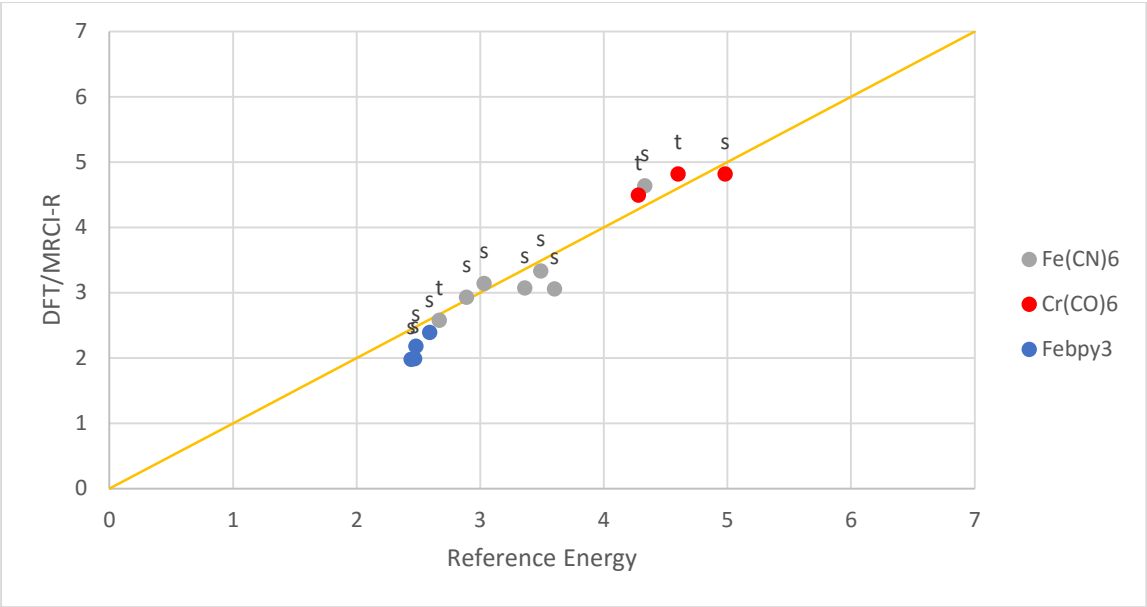


Abbildung 19: Korrelation der DFT/MRCI-R Energien mit den Referenzrechnungen für die MC-Zustände

An den Abbildungen wird sichtbar, dass die MC-Zustände für beide Methoden weitestgehend unterschätzt werden. Auffällig ist weiterhin, dass die Triplettzustände nah an den CASPT2-Werten liegen und überschätzt werden. Des Weiteren sind bei dem $[Fe(bpy)_3]^{2+}$-Komplex die Abweichungen der DFT/MRCI-S Methode größer als bei der DFT/MRCI-R Methode. In der nachfolgenden Tabelle ist erkennbar, dass der neuparametrisierte Hamiltonian für die MC-Zustände besser zutrifft. Zusätzlich sind die maximale und minimale Abweichung bei dem Standard-Hamiltonian größer.

Tabelle 19: : Statistische Analyse der ausgewählten MC-Zustände aller Komplexe

MC	DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-R
Xmean [eV]	0,18	0,13
σ	0,38	0,26
RMSD [eV]	0,42	0,29
min Xi [eV]	-0,63	-0,31
max Xi [eV]	0,76	0,54

Als nächstes sind nur die MLCT Zustände der Komplexe aufgetragen. Diese Singulett-Zustände gibt es bei $Cr(CO)_6$, $[Fe(CN)_5(py)]^{3-}$ und den beiden betrachteten Ruthenium-Komplexen. Auch bei diesem Zustandscharakter verhalten sich die beiden DFT/MRCI-Methoden sehr ähnlich.

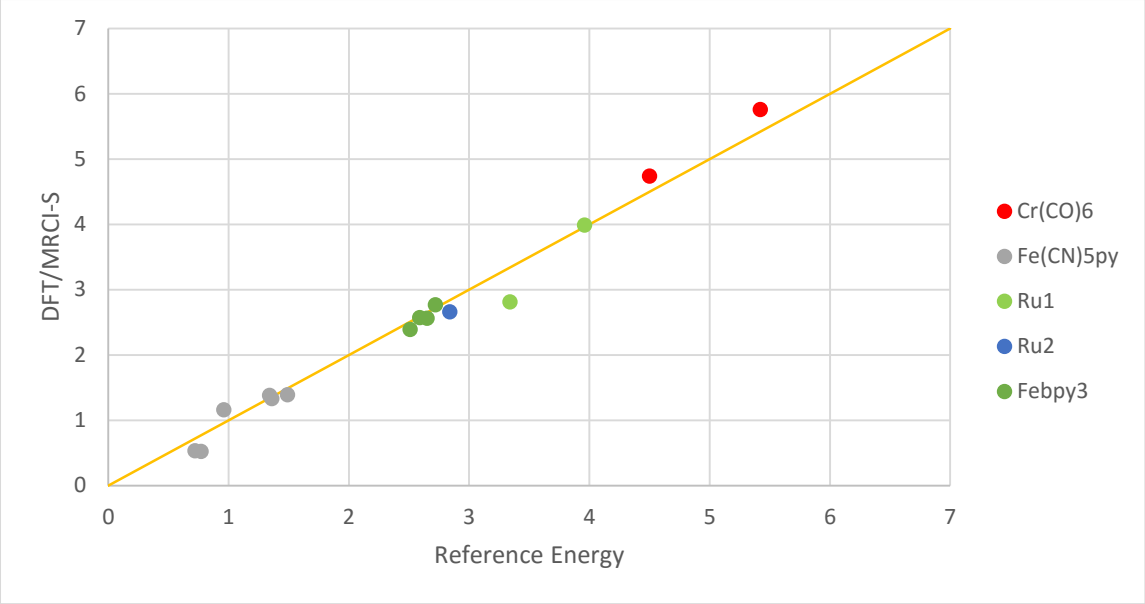


Abbildung 20: Korrelation der DFT/MRCI-S Energien mit den Referenzrechnungen für die MLCT-Zustände

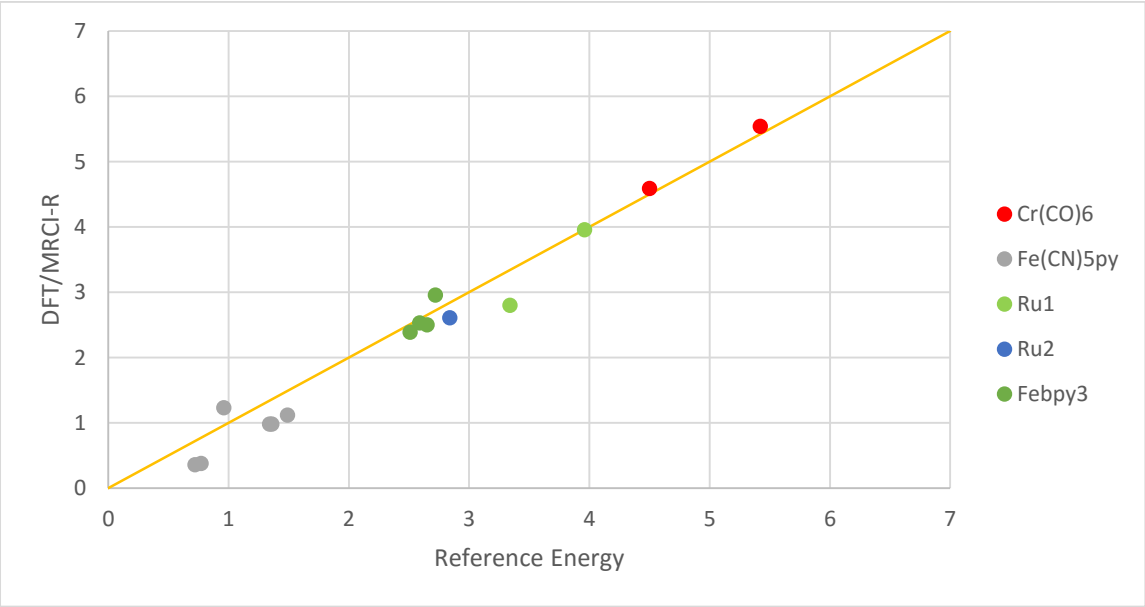


Abbildung 21: Korrelation der DFT/MRCI-R Energien mit den Referenzrechnungen für die MLCT-Zustände

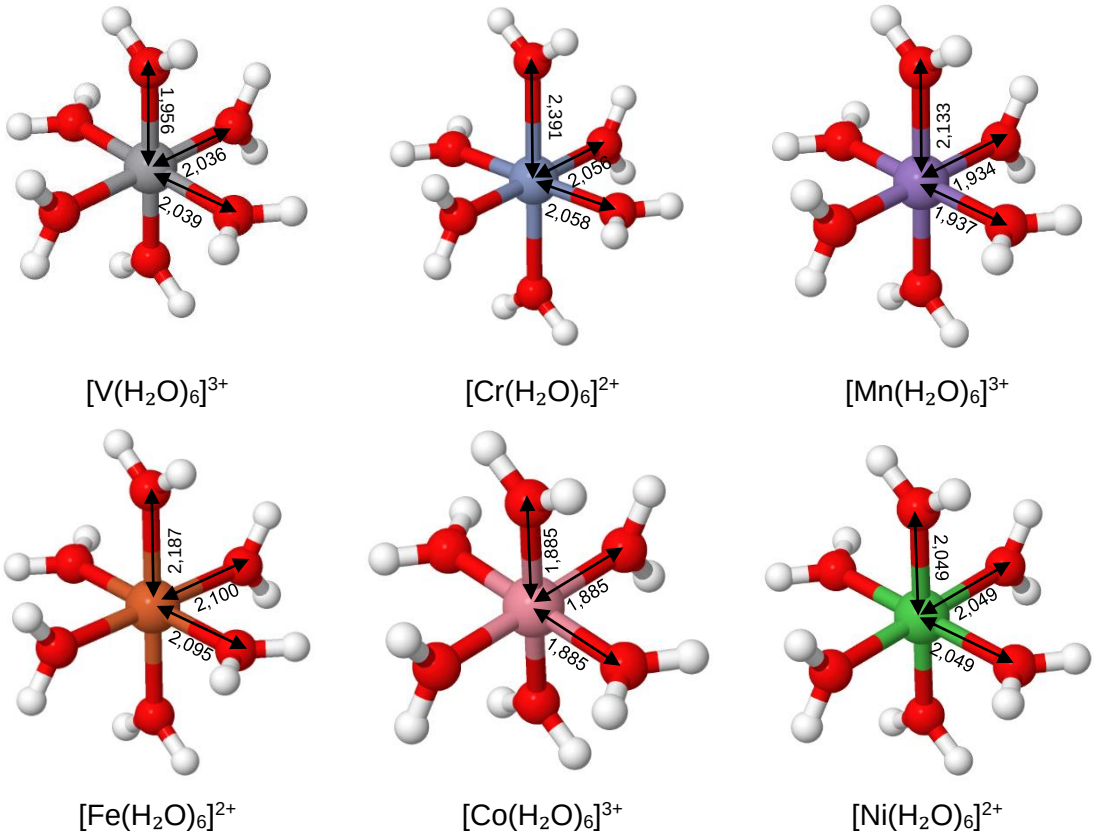
In der nachfolgenden Tabelle ist zu sehen, dass die Streuung um die Literaturwerte für DFT/MRCI-S geringer ist als bei den DFT/MRCI-R-Werten. Insgesamt sind die Ergebnisse vom DFT/MRCI-S besser. Allerdings ist für DFT/MRCI-S die größte minimale Abweichung schlechter und die maximale Abweichung nur geringfügig besser als bei DFT/MRCI-R.

Tabelle 20: Statistische Analyse der ausgewählten MLCT-Zustände aller Komplexe

	DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-R
Xmean [eV]	0,04	0,15
σ	0,21	0,24
RMSD [eV]	0,21	0,29
min Xi [eV]	-0,34	-0,27
max Xi [eV]	0,53	0,54

4.2 Übergangsmetall-Hexaaquakomplexe

In der zweiten Gruppe wurden insgesamt sechs Hexaaquakomplexe betrachtet, die jeweils ein Übergangsmetall der ersten d-Reihe enthalten. In der nachfolgenden Abbildung sind diese Komplexe abgebildet. Des Weiteren sind in dieser Abbildung die Bindungslängen dargestellt. Die $[V(H_2O)_6]^{3+}$-, $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$-, $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$- und $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$-Komplexe sind verzerrt. Bei dem $[Co(H_2O)_6]^{3+}$- und dem $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$-Komplex sind alle Metall-Ligand-Bindungen gleich lang.



$[V(H_2O)_6]^{3+}$ $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$

$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$

Abbildung 22: Bindungslängen der einzelnen Aquakomplexe

In der anschließenden Tabelle sind die Bindungslängen der verwendeten mit dem Funktional BP86 geometrieoptimierten Strukturen[63] und die experimentellen Bindungslängen angegeben. Die Betrachtung des ersten Komplexes zeigt, dass der $[V(H_2O)_6]^{3+}$-, der $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$- und der $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$-Komplex stärker verzerrt sind als die experimentellen Daten angeben. Beim $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$-Komplex unterscheiden sich optimierte und die experimentelle Bindungslänge teilweise um 0,064 Å. Beim $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$-Komplex ist der Unterschied zwischen der optimierten und der experimentellen Bindungslängen nicht so ausgeprägt und beträgt bis zu 0,01 Å.

Die experimentellen Energien, mit denen die berechneten DFT/MRCI-Energien verglichen werden, stammen aus am Kristall aufgenommenen Absorptionsspektren, bei denen der

Übergangsmetall-Hexaaquakomplex mit einem Kation (Cs^{2+} oder $(NH_4)^+_2$) und einem Anion (PO_4^{2-} oder $(SO_4)^-_2$) versetzt wurde.[20,20,22,23,37,38,60]

Tabelle 21: geometrieoptimierte und experimentelle Bindungslängen der Hexaaquakomplexe in Å.

Komplex	geometrieoptimierte Bindungslänge[63]	exp. Bindungslänge
$[V(H_2O)_6]^{3+}$	1,956 2,036 2,039	1,986[14] 1,987[14] 1,993[14]
$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	2,056 2,058 2,391	2,052[19] 2,122[19] 2,327[19]
$[Mn(H_2O)_6]^{3+}$	1,934 1,937 2,133	1,924[59] 1,929[59] 2,129[59]
$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	2,095 2,100 2,187	2,098[11] 2,128[11] 2,137[11]
$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	1,885	1,873[45]
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	2,049	2,045[22]

4.2.1 Einzelbetrachtung der Aquakomplexe

4.2.1.1 Aquakomplexe mit einem d^2-Metallion

Der Hexaaquavanadium(III)-Komplex besitzt einen ^3T_g-Grundzustand und die Elektronenkonfiguration $t_g^2e_g^0$.[63] Die vorgegebene Molekülstruktur ist ein schwach verzerrter, gestauchter Oktaeder.

Eine Limitierung der DFT/MRCI-Methode ist, dass der Referenzzustand mit einer geschlossenschaligen KS-Determinante berechnet werden muss (siehe 3.4.1).[47] Auf Grund dieser Vorgabe muss bei zwei d-Elektronen eines der t_g-Orbitale doppelt besetzt werden, während die anderen beiden t_g-Orbitale leer bleiben. Folglich gibt es für diesen Komplex drei verschiedene initiale Besetzungen des Referenzzustandes. In der nachfolgenden Abbildung sind die Energien der Orbitale für die drei Besetzungsmöglichkeiten aufgetragen. Die gestauchte Atombindung wird im Nachfolgenden immer als z-Achse bezeichnet. In der anschließenden Abbildung sind die nur die Orbitale mit d-Charakter aufgetragen. In dem Diagramm ist erkennbar, dass nur bei der Besetzung des b_{2g} die "typischen" d_{z^2}- und $d_{x^2-y^2}$-Orbitale entlang der gestauchten Bindung liegen. Die unterschiedliche Besetzung der Orbitale hat eine Auswirkung auf die Coulomb-Wechselwirkung mit den unbesetzten Orbitalen. Bei der Besetzung des d_{yz}-Orbitals wird das $d_{y^2-z^2}$-Orbital, bei dem d_{xy}-Orbital das $d_{x^2-y^2}$-Orbital und bei dem d_{xz}-Orbital das $d_{x^2-z^2}$-Orbital energetisch angehoben. Die beiden weiteren e_g-Orbitale die jeweils nicht besetzt sind, sind energetisch angehoben und nahezu entartet.

Der Hexaaquavanadium-Komplex ist nur schwach von der Jahn-Teller-Verzerrung betroffen, allerdings wird in allen drei Fällen die Entartung der t_g-Orbitale stark aufgehoben.[22]

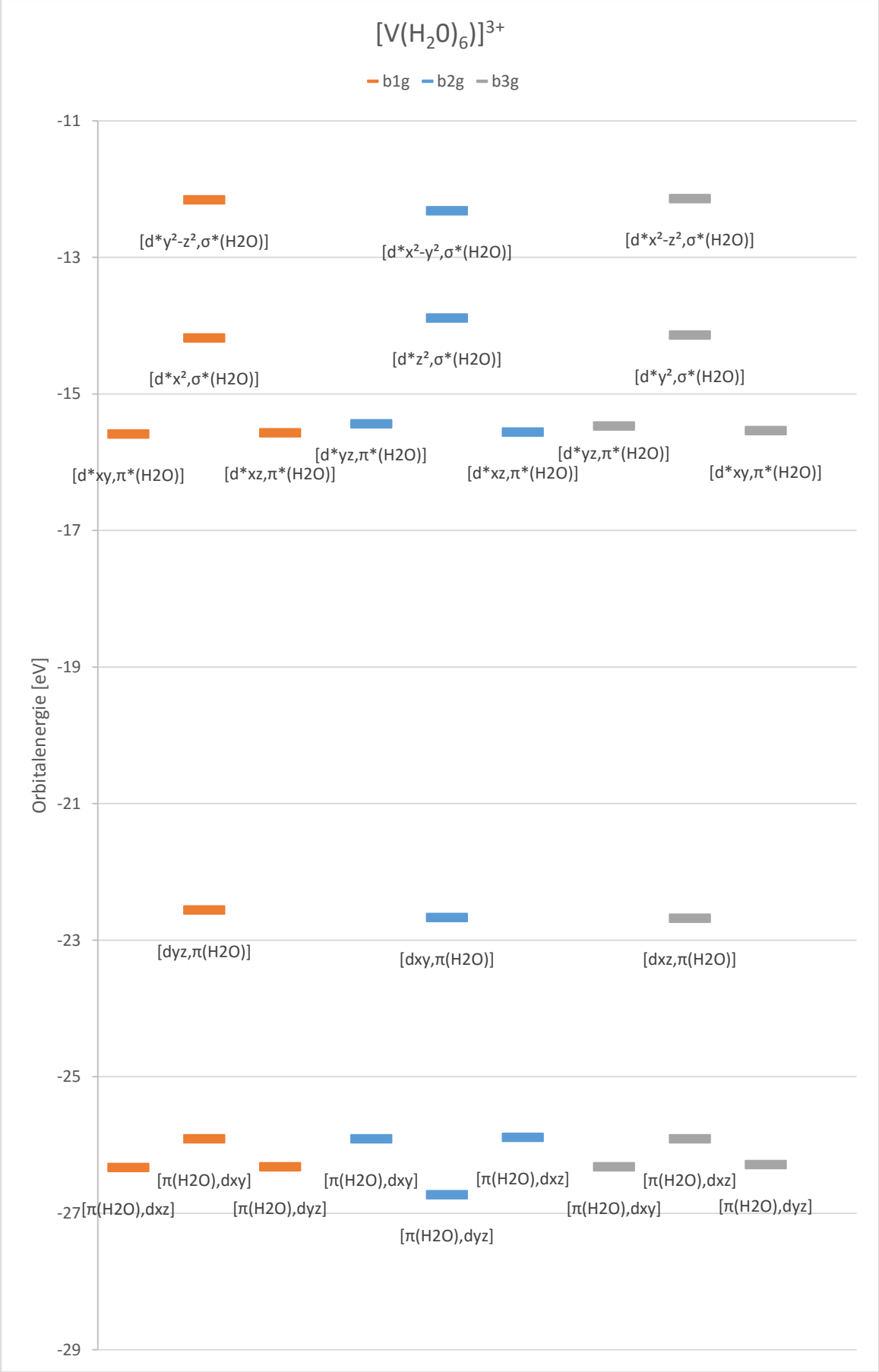


Abbildung 23: MO-Modell der Orbitale mit unterschiedlicher Initialbesetzung

In der nachfolgenden Tabelle sind die CASPT2- und die DFT/MRCI-Energien sowie die experimentellen Werte aufgelistet. Zusätzlich sind in der Tabelle die Energien rot geschrieben, die über eine Doppelanregung beschrieben werden. Für diesen Komplex sind die Energien aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung nicht entartet.

Auffällig ist der Unterschied der Energien zwischen den beiden DFT/MRCI-Methoden. Bei der DFT/MRCI-R Methode wird der niedrigste Zustand der Punktgruppe D_{2h} für alle drei Besetzungen über eine Doppelanregung beschrieben. Diese besitzen jedes Mal eine geringere Energie als die Doppelanregungen bei der DFT/MRCI-S Methode.

Tabelle 22: Anregungsenergien (in eV) von $[V(H_2O)_6]^{3+}$ mit der Grundzustandselektronenkonfiguration ($t_g^2e_g^0$)

Zustand		CASPT2 (2;5)	DFT/MRCI (b_{1g}^2)		DFT/MRCI (b_{2g}^2)		DFT/MRCI (b_{3g}^2)		Exp.[37]
T_h	D_{2h}		S	R	S	R	S	R	
1 ^3T_g ($t_g^2e_g^o$)	1 $^3B_{1g}$	0,00	0,36	0,00	0,00	0,39	0,00	0,35	0,00
	1 $^3B_{2g}$	0,09	0,02	0,59	0,59	0,00	0,11	0,45	0,24[12]
	1 $^3B_{3g}$	0,10	0,00	0,59	0,12	0,49	0,57	0,00	
1 ^1T_g ($t_g^2e_g^o$)	1 $^1B_{1g}$	1,66	1,50	0,90	1,20	1,32	1,21	1,28	1,22
	1 $^1B_{2g}$	1,78	1,22	1,53	1,77	0,89	1,31	1,39	1,51
	1 $^1B_{3g}$	1,76	1,20	1,51	1,32	1,42	1,74	0,89	
2 ^3Tg ($t_g^1e_g^1$)	2 $^3B_{1g}$	1,87	1,49	2,05	2,39	2,02	2,30	1,81	2,13
	2 $^3B_{2g}$	2,05	2,20	2,04	1,76	2,12	2,32	1,97	2,43
	2 $^3B_{3g}$	1,77	2,03	1,80	2,33	1,96	1,50	1,82	
3 ^3Tg ($t_g^1e_g^1$)	3 $^3B_{1g}$	3,64	2,85	3,59	3,40	2,71	3,29	2,86	3,12
	3 $^3B_{2g}$	3,22	2,94	2,57	2,89	3,30	3,03	2,49	3,46
	3 $^3B_{3g}$	3,51	3,03	2,85	3,31	2,56	2,91	3,38	

In der nachfolgenden Tabelle sind die statistischen Werte aufgetragen. An diesen Werten wird deutlich, dass sich die DFT/MRCI-S Methode für alle drei Besetzungen besser ist als die DFT/MRCI-R Methode. Bei der DFT/MRCI-R Methode stimmen die Anregungsenergien mit der b_{3g}^2-Referenzdeterminante am wenigsten mit den CASPT2-Werten überein. Die Anregungsenergien mit der b_{1g}^2-Referenzdeterminante besitzen für die DFT/MRCI-S und die DFT/MRCI-R Methode einen sehr ähnlichen RMSD. Für diese Kohn-Sham-Determinante ist bei der DFT/MRCI-R Methode, wie bei der CASPT2-Rechnung, der 1 $^3B_{1g}$ -Zustand der Zustand mit der niedrigsten Energie, während bei der DFT/MRCI-S Methode der 1 $^3B_{3g}$ –Zustand der niedrigste ist. Für die DFT/MRCI-R Methode mit der b_{1g}^2 Referenzdeterminante ist allerdings die Aufspaltung innerhalb eines Zustandes der T_h Punktgruppe größer als bei der DFT/MRCI-S Methode, wodurch diese insgesamt besser mit den CASPT2-Ergebnissen übereinstimmt.

Tabelle 23: Statistische Analyse von $[V(H_2O)_6]^{3+}$

$[V(H_2O)_6]^{3+}$	DFT/MRCI (b_{1g}^2)		DFT/MRCI (b_{2g}^2)		DFT/MRCI (b_{3g}^2)	
	S	R	S	R	S	R
Xmean [eV]	0,22	0,12	0,03	0,19	0,22	0,12
σ	0,34	0,40	0,36	0,48	0,36	0,77
RMSD [eV]	0,40	0,42	0,36	0,51	0,35	0,83
min Xi [eV]	-0,36	-0,50	-0,56	-0,39	-0,47	-0,36
max Xi [eV]	0,79	0,76	0,46	0,95	0,60	1,78

4.2.1.2 Aquakomplexe mit einem d^4-Metallion

Insgesamt wurden zwei Aquakomplexe berechnet, die vier Elektronen in den d-Orbitalen besitzen. Zunächst wird der Hexaaquachrom(II)-Komplex behandelt. Der Grundzustand ist ein ^5E_g Zustand mit der Elektronenkonfiguration $t_g^3e_g^1$. In der nachfolgenden Tabelle ist der Grundzustand dargestellt und der spinerlaubte Übergang eines Elektrons aus einem t_g-Orbital in ein e_g-Orbital. Der Komplex ist entlang der z-Achse stark gestreckt. Dieser Jahn-Teller-Effekt tritt auf, da nur eines der beiden e_g-Orbitale und zwar das d_{z^2} -Orbital besetzt wird.

Bei den DFT/MRCI-Rechnungen können auf Grund der Abhängigkeit der beiden DFT/MRCI-Hamiltonoperatoren von den Orbitalenergien der geschlossenschaligen KS-Determinante nicht die Referenzdetmerinante mit der $t_g^3e_g^1$ Besetzung verwendet werden. Daher wurden dem Molekül vier Elektronen in den t_g-Orbitalen zugewiesen. In Folge dessen sind nur zwei der t_g-Orbitale besetzt und nicht wie bei den CASPT2-Rechnungen alle drei t_g-Orbitale. Dies führt in den DFT/MRCI-Rechnungen zu einer künstlichen Aufhebung der Entartung der t_g-Orbitale sowie drei möglichen initialen Besetzungen. In der nachfolgenden Abbildung ist die Lage der an den Anregungen beteiligten d-Orbitale für die unterschiedlichen Besetzungen dargestellt. Des Weiteren wurde die Quintett-Zustände nur mit dem neuparametrisierten Hamiltonian berechnet, da diese nicht mit dem Standard DFT/MRCI Hamiltonian berechnet werden kann.

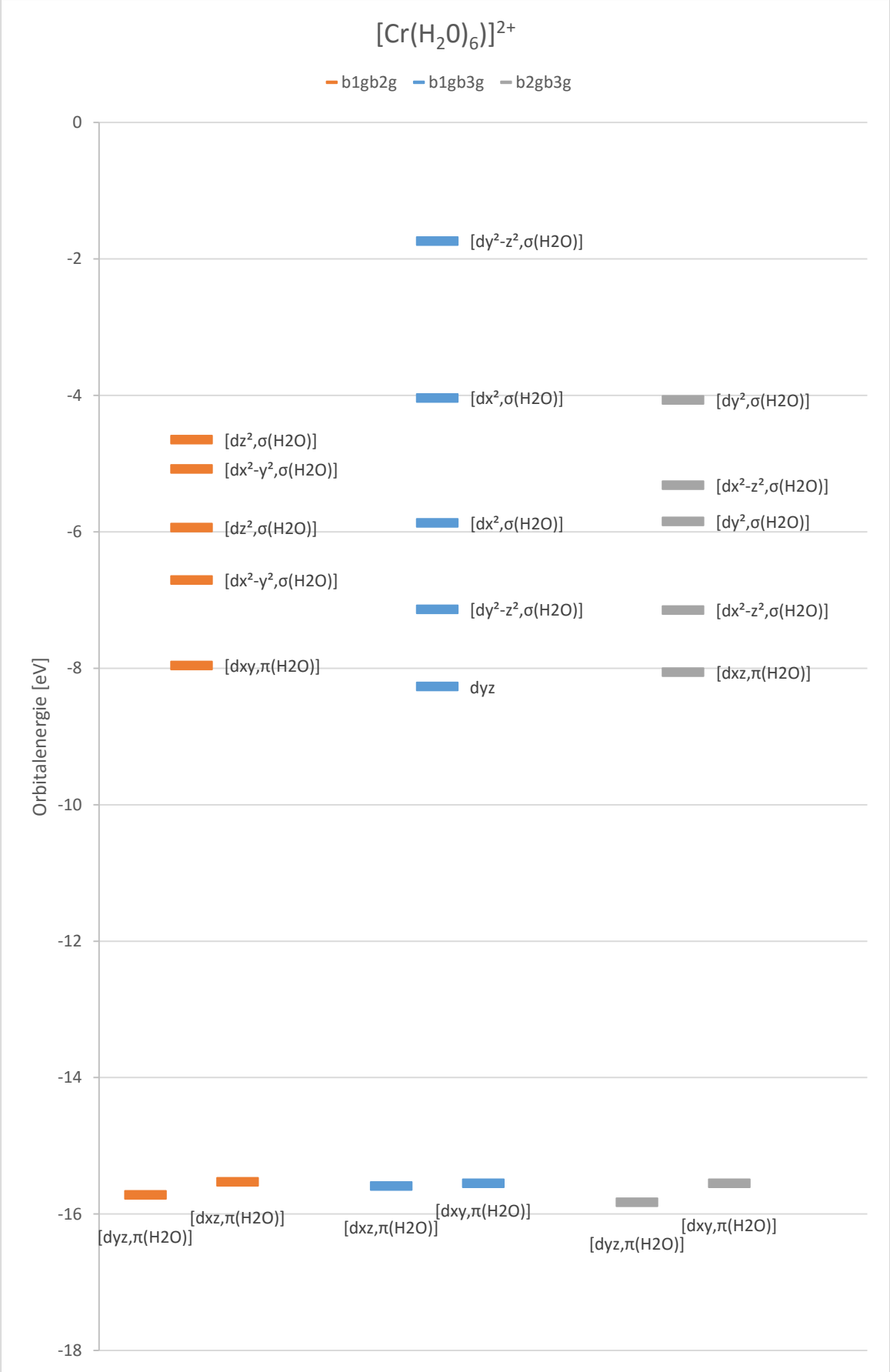


Abbildung 24: MO-Modell der Orbitale mit unterschiedlicher Initialbesetzung

Auffällig ist, dass das charakteristische d_{z^2} -Orbital nur bei der ersten geschlossenschaligen Referenzdeterminante $(b_{1g}^2 b_{2g}^2)$ entlang der gestreckten Atombindung verläuft. Bei der zweiten Referenzdeterminante $(b_{1g}^2 b_{3g}^2)$ liegt dieses Orbital auf der x-Achse und bei der dritten Referenzdeterminante $(b_{2g}^2 b_{3g}^2)$ entlang der y-Achse. Bei einer Streckung der z-Achse sollten die Orbitale, die entlang dieser Achse ausgerichtet sind, energetisch abgesenkt werden. Wie schon bei $[V(H_2O)_6]^{2+}$ gibt es auf Grund der Coulombwechselwirkung der besetzten Orbitale mit den unbesetzten Orbitalen für die drei Referenzdeterminanten unterschiedliche Orbitalenergien. Bei der $b_{1g}^2 b_{3g}^2$ Besetzung liegt das $d_{y^2-z^2}$ -Orbital energetisch höher als das d_{x^2} -Orbital, während bei den beiden anderen Referenzdeterminanten das d_{z^2} - bzw. das d_{y^2} -Orbital höher liegt als das zweite e_g-Orbital. Die beiden besetzten t_g-Orbitale liegen für jede KS-Determinante energetisch nah beieinander. Das unbesetzte t_g-Orbital ist jeweils energetisch angehoben.

In der Tabelle 24 sind die Energien der Zustände für die unterschiedlichen Methoden aufgelistet. Die Zustände, die über Doppelanregungen bezüglich der geschlossenschaligen Referenzdeterminante beschrieben werden, sind in rot dargestellt und Dreifachanregungen in blau.

Tabelle 24: Anregungsenergien (in eV) von $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ mit der Grundzustandselektronenkonfiguration ($t_g^3 e_g^1$)

Symmetrie		CASPT2(2;5)	DFT/MRCI-R$(b_{1g}^2 b_{2g}^2)$	DFT/MRCI-R$(b_{1g}^2 b_{3g}^2)$	DFT/MRCI-R$(b_{2g}^2 b_{3g}^2)$	Exp.[23]
T_h	D_{2h}					
1 ^{5}Eg (tg^3eg^1)	1 ^{5}Ag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2 ^{5}Ag	0,89	0,05	1,68	1,61	0,99
1 ^{5}Tg (tg^2eg^2)	1 ^5B_1g	1,47	1,02	1,76	1,66	1,80
	1 ^5B_2g	1,53	1,17	1,79	1,78	2,24
	1 ^5B_3g	1,70	0,74	1,81	1,94	

In der anschließenden Abbildung sind die energetischen Abweichungen der Energien und der experimentell erhobenen Daten zu den CASPT2-Energien dargestellt Der aufgespaltete Grundzustand hat bei beiden Zuständen als Hauptkonfiguration eine Doppelanregung. Der 1 ^{5}Tg Zustand besitzt Dreifach- und Zweifachanregungen. Für die Zustände mit der $(b_{1g}^2 b_{2g}^2)$ –Referenzdeterminante wird die Energie generell unterschätzt und bei den Zuständen mit den beiden anderen Referenzdeterminanten überschätzt.

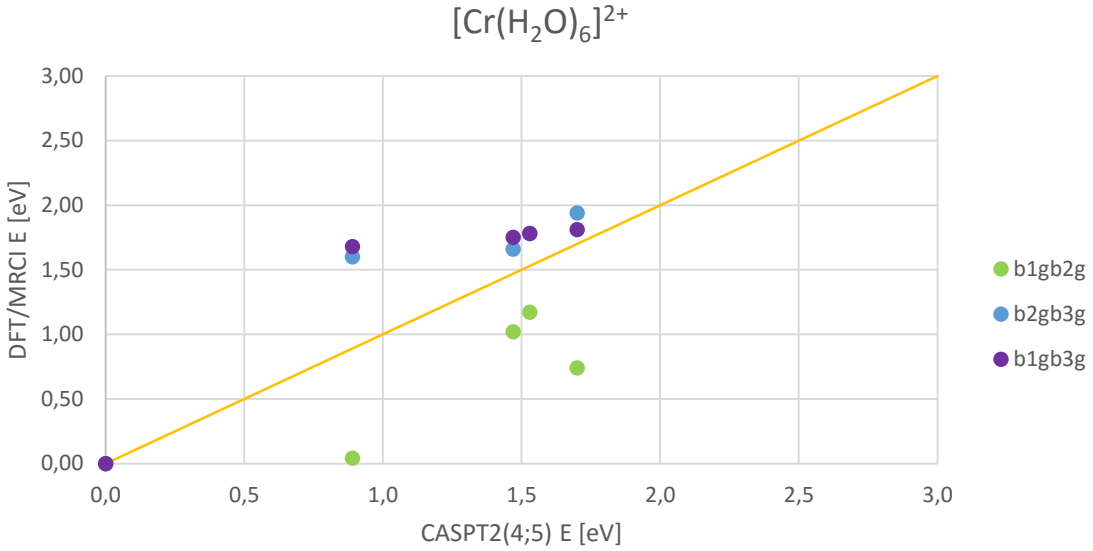


Abbildung 25: Korrelation der DFT/MRCI Energien mit den Referenzrechnungen

Die statistischen Angaben der nachfolgenden Tabelle zeigen, dass die Rechnung mit der $b_{1g}^2 b_{2g}^2$ Referenzdeterminante einen RMSD von 0,63 eV besitzt, während die Rechnungen der anderen beiden Referenzdeterminanten einen RMSD von ungefähr 0,4 eV aufweisen. Insgesamt trifft aber keine der Besetzungen zufriedenstellend mit den CASPT2-Energien überein. Wie schon bei $[V(H_2O)_6]^{3+}$ sind die beiden Besetzungen besser bei denen das typische d_{z^2} -Orbital nicht entlang der verzerrten Achse verläuft.

Tabelle 25: Statistische Analyse von $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$

$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	DFT/MRCI-R($b_{1g}^2 b_{2g}^2$)	DFT/MRCI-R($b_{1g}^2 b_{3g}^2$)	DFT/MRCI-R($b_{2g}^2 b_{3g}^2$)
Xmean [eV]	0,52	-0,29	-0,29
σ	0,35	0,27	0,23
RMSD [eV]	0,63	0,39	0,36
min Xi [eV]	0,00	-0,79	-0,71
max Xi [eV]	0,96	0,00	0,00

Der zweite d^4-Komplex ist der Hexaaquamangan(III)-Komplex. Dieser Komplex besitzt einen ^{5}Eg Grundzustand. Die t_g-Orbitale sind mit drei Elektronen besetzt und die e_g-Orbitale mit einem Elektron. Es handelt sich folglich um einen high-spin-Komplex. Da nur das d_{z^2} -Orbital und nicht das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital besetzt wird, ist der Komplex Jahn-Teller aktiv und gestreckt.

Bei den DFT/MRCI-Rechnungen wird bei der KS-Determinante kein e_g-Orbital besetzt und zwei der t_g-Orbitale mit jeweils 2 Elektronen. Diese Besetzung kann demzufolge nicht das korrekte Verhalten der Orbitale beschreiben. Es gibt erneut drei Besetzungsmöglichkeiten und aufgrund des Quintettgrundzustandes kann nicht mit dem Hamiltonian von Grimme und Waletzke[30] gerechnet werden.

In der nachfolgenden Abbildung ist die energetische Lage der d-Orbitale für die drei Besetzungsmöglichkeiten dargestellt. Die gestreckte Bindung des Moleküls wurde als z-Achse fixiert. In der Abbildung ist deutlich, dass das d_{z^2} -Orbital nur für die erste Besetzung entlang der gestreckten Bindung liegt. Bei der zweiten Besetzung liegt dieses Orbital entlang der x-Achse und bei der dritten Besetzung entlang der y-Achse. Das d_{z^2}- bzw. d_{x^2}- und d_{y^2}-Orbital liegen energetisch am höchsten. Auf Grund der unterschiedlichen Besetzung der Orbitale und durch die davon beeinflusste Coulombwechselwirkung ist die Lage der Orbitale für die einzelnen Besetzungsmöglichkeiten unterschiedlich.

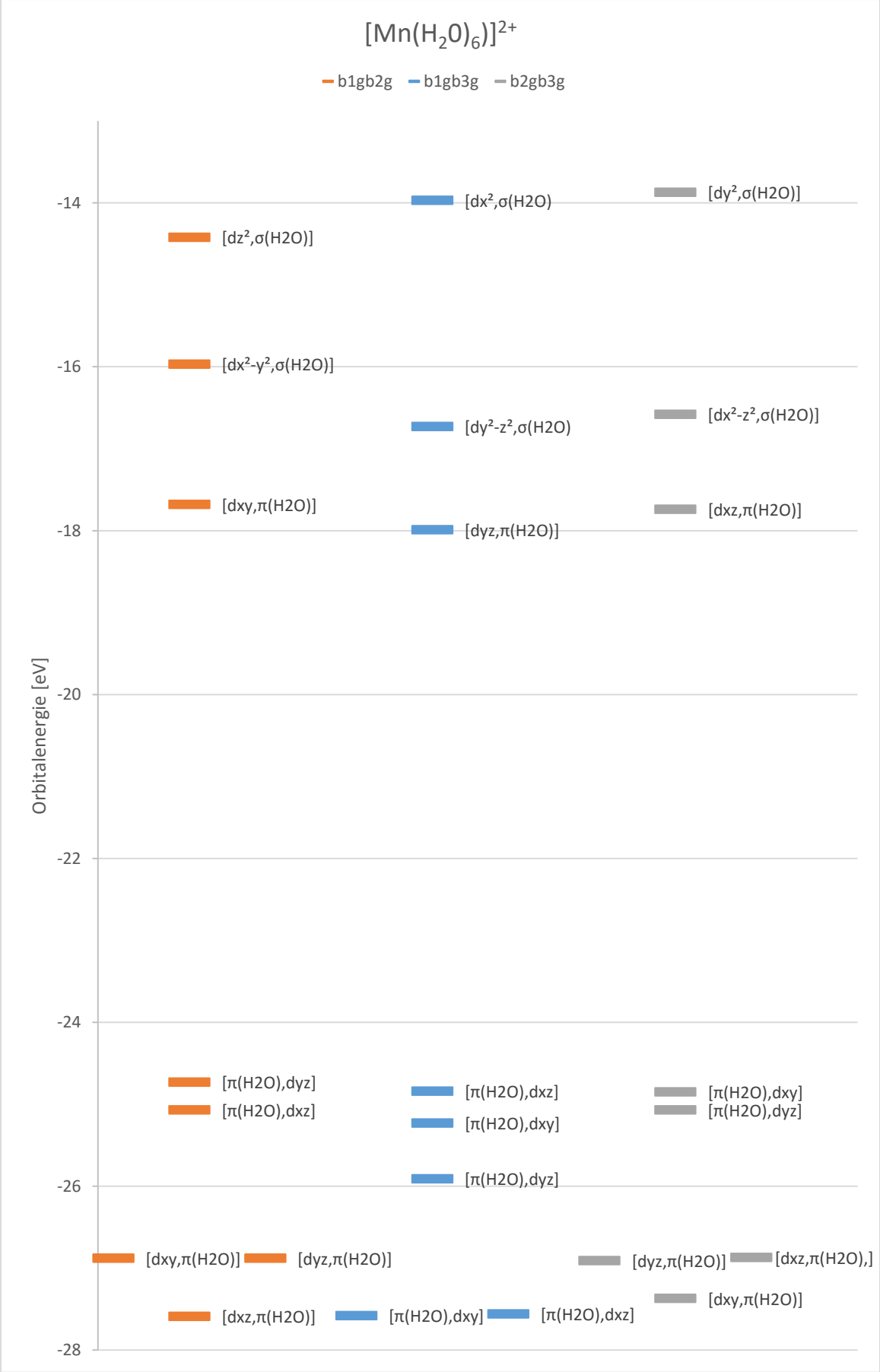


Abbildung 26: MO-Modell der Orbitale mit unterschiedlicher Initialbesetzung

Die mit verschiedenen Methoden und Besetzungen berechneten Energien sind in der Tabelle 26 aufgelistet. Wie schon beim $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ wird der Grundzustand über Doppelanregungen beschrieben. Für die $(b_{1g}^2 b_{2g}^2)$ KS-Determinante wird die Energie erneut unterschätzt und für die beiden anderen Besetzungen überschätzt. Dieses Verhalten trifft auch bei der Doppelanregung im 1 ^5T_g zu. Allerdings werden dieses Mal die Dreifachanregungen unterschätzt.

Tabelle 26: Anregungsenergien (in eV) von $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ mit der Grundzustandselektronenkonfiguration ($t_g^3e_g^1$)

Symmetrie T_h	Symmetrie D_{2h}	CASPT2(4;5)	DFT/MRCI-R$(b_{1g}^2 b_{2g}^2)$	DFT/MRCI-R$(b_{1g}^2 b_{3g}^2)$	DFT/MRCI-R$(b_{2g}^2 b_{3g}^2)$	Exp.[60]
1 ^5E_g ($t_g^3e_g^1$)	1 ^5A_g	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2 ^5A_g	0,88	0,05	1,53	1,28	1,22
1 ^5T_g ($t_g^2e_g^2$)	1 $^5B_{1g}$	2,15	0,48	1,03	2,88	2,48
	1 $^5B_{2g}$	2,20	1,31	3,03	1,46	2,62
	1 $^5B_{3g}$	2,40	2,07	1,06	1,65	

In der nachfolgenden Abbildung sind Energien der drei Besetzungsmöglichkeiten für die DFT/MRCI-Rechnungen im Vergleich zu den CASPT2-Energien aufgetragen. Erneut weichen die Anregungsenergien mit der $(b_{1g}^2 b_{2g}^2)$ –Referenzdeterminante, bei der das dz²-Orbital enthalten ist, am stärksten von der Referenzrechnung ab und es werden alle Energien unterschätzt.

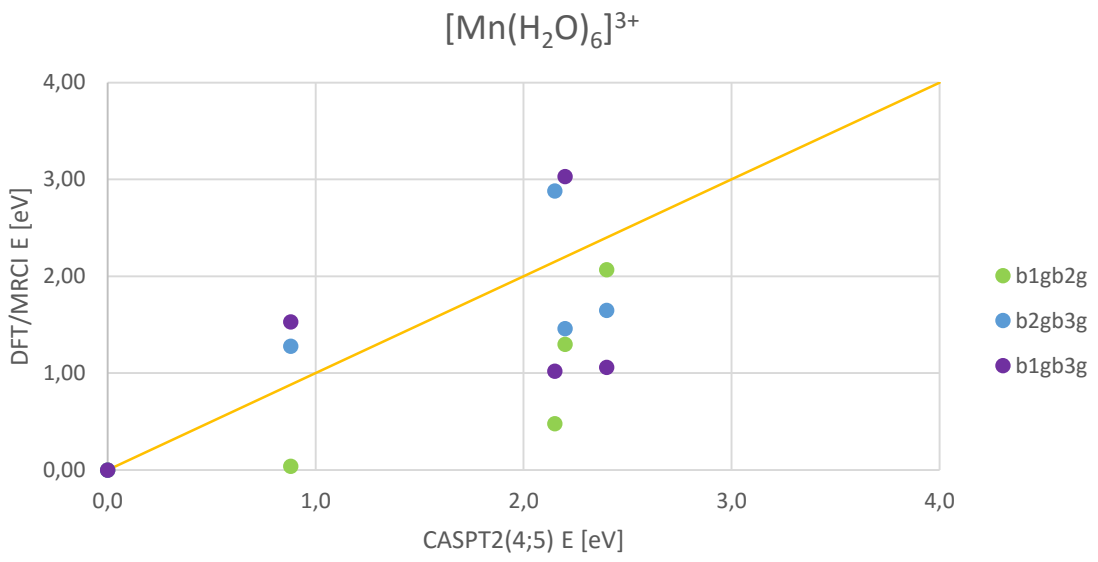


Abbildung 27: Korrelation der DFT/MRCI-R Energien mit den Referenzrechnungen

In der nachfolgenden Tabelle finden sich die statistischen Daten. An diesen ist deutlich erkennbar, dass die Energien mit der $b_{2g}^2 b_{3g}^2$-Referenzdeterminante besser zutreffen als die Energien mit den anderen beiden Referenzdeterminanten. Allerdings liefern alle drei Besetzungsmöglichkeiten der Referenzdeterminante kein überzeugendes Ergebnis.

Tabelle 27: Statistische Analyse von $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$

$[Mn(H_2O)_6]^{3+}$	DFT/MRCI-R($b_{1g}^2 b_{2g}^2$)	DFT/MRCI-R($b_{1g}^2 b_{3g}^2$)	DFT/MRCI-R($b_{2g}^2 b_{3g}^2$)
Xmean [eV]	0,75	0,20	0,20
σ	0,57	0,89	0,61
RMSD [eV]	0,94	0,91	0,60
min Xi [eV]	0,00	-0,83	-0,73
max Xi [eV]	1,67	1,34	0,75

4.2.1.3 Aquakomplexe mit einem d^6-Metallion

In diesem Abschnitt werden der zweifach positiv geladene Hexaaquaeisen-Komplex und der dreifach positiv geladene Hexaaquacobalt-Komplex betrachtet. Beide Moleküle haben eine d^6-Konfiguration und die Struktur ist nicht verzerrt.

Der high-spin Hexaaquaeisen(II)-Komplex besitzt einen ^5T_g Grundzustand mit der Elektronenkonfiguration $t_g^4e_g^2$.[63] In der Tabelle 28 wurde eine sichtbare, spinerlaubte Anregung in einen Quintettzustand gelistet.[63] Aufgrund der Voraussetzung, dass bei den DFT/MRCI Rechnungen nur eine initiale, geschlossenschalige Besetzung verwendet wird, waren die drei t_g-Orbitale doppelt besetzt. Dadurch kann es nicht, wie zuvor beschrieben, zu den drei unterschiedlichen Möglichkeiten der initialen Besetzung kommen. Da bei diesem Molekül Quintett-Zustände berechnet wurden, konnte erneut der Standard-DFT/MRCI Hamiltonian nicht verwendet werden.

Tabelle 28: Anregungsenergien (in eV) von $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ mit der Grundzustandselektronenkonfiguration ($t_g^4e_g^2$)

Zustand Th	Zustand D2h	CASPT2(6;5)	DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-R	Exp.[20]
1 ^5T_g ($t_g^4e_g^2$)	1 $^5B_{1g}$	0,06		0,00	
($t_g^4e_g^2$)	1 $^5B_{2g}$	0,05	-	0,03	0,00
($t_g^4e_g^2$)	1 $^5B_{3g}$	0,00		0,06	
1 ^5E_g ($t_g^3e_g^3$)	1 ^5A_g	0,97	-	1,42	1,03
($t_g^3e_g^3$)	2 ^5A_g	1,19		1,89	1,29

An den Energien der obigen Tabelle ist erkennbar, dass der 1 ^{5}Eg-Zustand aufgrund des Jahn-Teller-Effekts in zwei Zustände aufspaltet und es werden auch im experimentellen Spektrum zwei Absorptionsbanden gefunden. Der Jahn-Teller-Effekt ist relativ schwach, da die t_g-Orbitale gleichmäßig besetzt sind und nur die nichtbindenden e_g-Orbitale unterschiedlich besetzt sind. Der 1 ^{5}Tg Grundzustand spaltet sich weder in den Rechnungen noch in dem experimentellen Absorptionsspektrum auf. [63] Die DFT/MRCI-R Methode beschreibt die Entartung des Grundzustandes richtig. Bei dem zweiten Zustand führen die Dreifachanregungen zu einer zu hohen Energie.

In der folgenden Abbildung ist die Abweichung der experimentellen und DFT/MRCI-R Werte zu den CASPT2-Ergebnissen dargestellt. Dabei ist der Grundzustand als arithmetisches Mittel aufgetragen und für den 1 ^{5}Eg-Zustand sind die nicht entarteten Energien separat aufgetragen.

Daran ist erkennbar, dass die Abweichung der Energien zwischen CASPT2(6;5) und den experimentellen Werten gering ist. Die DFT/MRCI-R Ergebnisse überschätzen die ab initio Energien wie schon zuvor bei dem $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$-Komplex.

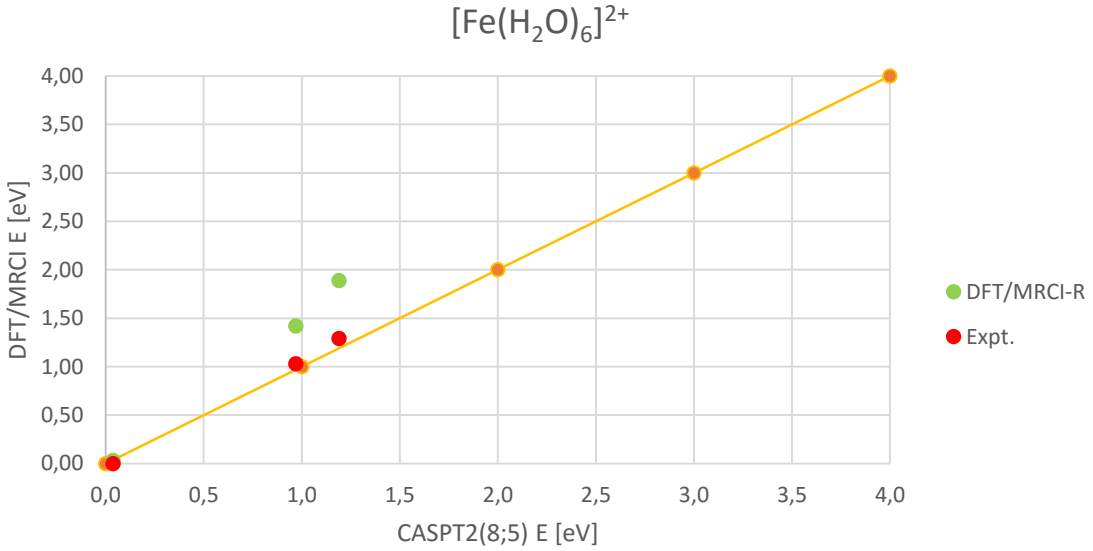


Abbildung 28: Korrelation der DFT/MRCI Energien mit den Referenzrechnungen

In der nachfolgenden Tabelle sind die Differenzen zwischen den CASPT2-Energien und den DFT/MRCI-Energien bzw. den experimentellen Energien dargestellt. Beim 1 ^{5}Eg Zustand wird die Zustandsenergie vom DFT/MRCI-R um ungefähr 0,7 eV im Vergleich zur CASPT2-Rechnung überschätzt. Auch hier kann die DFT/MRCI-R Methode kein zufriedenstellendes Ergebnis erzielen.

Tabelle 29: Statistische Analyse von $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$

$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	DFT/MRCI-R
Xmean [eV]	-0,38
σ	0,29
RMSD [eV]	0,48
min Xi [eV]	-0,70
max Xi [eV]	0,01

Der zweite d^6 –Komplex ist der Hexaaquacobalt(II)-Komplex, welcher einen ^1A_g Grundzustand mit der Elektronenkonfiguration $t_g^6e_g^0$ besitzt.[63] In diesem Fall stimmt die Elektronenkonfiguration mit der KS-Determinante überein. Weiterhin ist der Komplex durch die gleichmäßige Besetzung der t_g-Orbitale unverzerrt und ein low-spin-Komplex. In der Tabelle sind vier sichtbare Übergänge eingetragen (Tabelle 30). Diese bestehen aus zwei spinverbotenen Übergängen zu Triplettzuständen und zwei spinerlaubten Anregungen zu Singulettzuständen.

Tabelle 30: Anregungsenergien (in eV) von $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ mit der Grundzustandselektronenkonfiguration ($t_g^6e_g^0$)

Zustand Th	Zustand D2h	CASPT2(6;5)	DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-R	Exp.[38]
1 ^{1}Ag (tg^6eg^0)	1 ^{1}Ag	0,00	0,00	0,00	0,00
1 ^{3}Tg (tg^5eg^1)	1 ^3B_1g	0,56	0,64	1,15	
(tg^5eg^1)	1 ^3B_2g	0,58	0,66	1,17	0,99
(tg^5eg^1)	1 ^3B_3g	0,57	0,69	1,20	
2 ^{3}Tg (tg^5eg^1)	2 ^3B_1g	1,15	1,13	1,59	
(tg^5eg^1)	2 ^3B_2g	1,16	1,17	1,62	1,55
(tg^5eg^1)	2 ^3B_3g	1,15	1,19	1,63	
1 ^{1}Tg (tg^5eg^1)	1 ^1B_1g	1,82	1,47	1,75	
(tg^5eg^1)	1 ^1B_2g	1,84	1,50	1,76	2,06
(tg^5eg^1)	1 ^1B_3g	1,83	1,53	1,78	
2 ^{1}Tg(tg^5eg^1)	2 ^1B_1g	3,07	2,42	2,57	
(tg^5eg^1)	2 ^1B_2g	3,07	2,45	2,59	3,09
(tg^5eg^1)	2 ^1B_3g	3,07	2,47	2,60	

In der nachfolgenden Abbildung ist die statistische Analyse aufgetragen an der erkenntlich ist, dass die berechneten Energien der verschiedenen Methoden und der experimentell erhobenen Daten gut übereinstimmen. Auffällig ist, dass bei den angeregten Triplettzuständen die DFT/MRCI Werte näher an den experimentellen Daten liegen als die CASPT2(6;5) Werte. Bei den Singulettzuständen hingegen ist dies umgekehrt. Dort sind die CASPT2(6;5)-Werte näher an den experimentell Ergebnissen. Die CASPT2- und die DFT/MRCI-S Energien liegen alle unterhalb der experimentellen Werte. Beim DFT/MRCI-R liegen die Energien für die Triplettzustände höher und für die Singulettzustände niedriger als die experimentell angegebenen Energien. Beide DFT/MRCI-Methoden spiegeln die Entartung der Energien eines kombinierten Zustandes wieder. Zudem ist die Hauptkonfiguration aller Zustände eine Einfachanregung bezüglich der KS-Determinante.

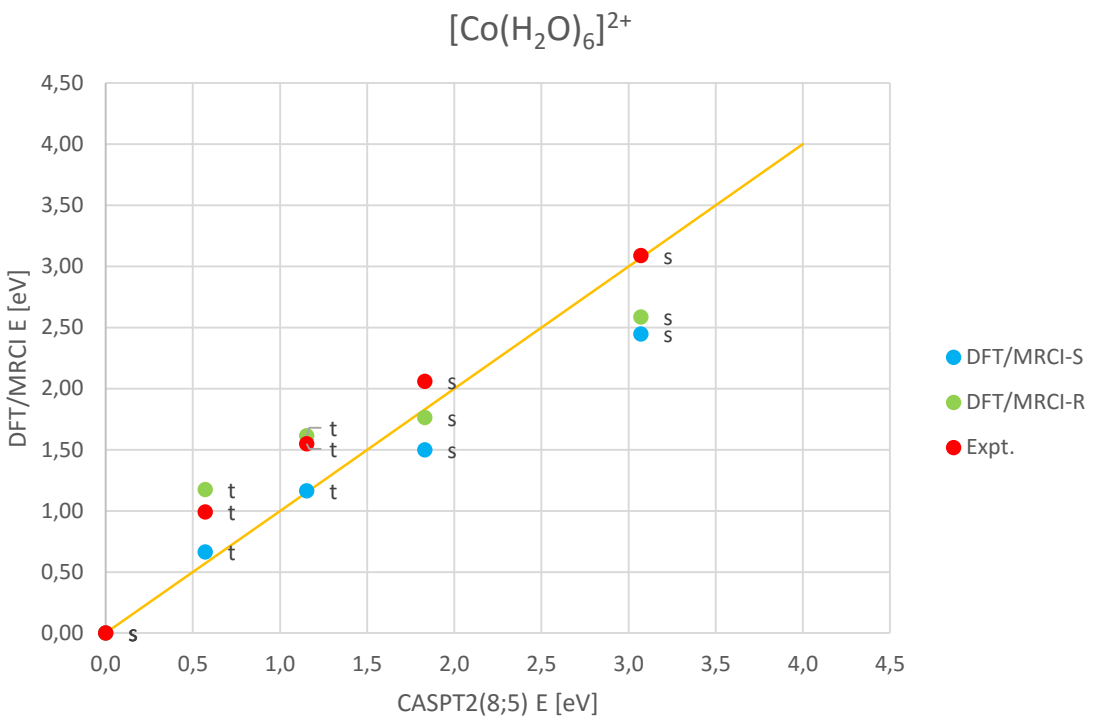


Abbildung 29: Korrelation der Abweichung der DFT/MRCI-S und DFT/MRCI-R Energien mit den Referenzrechnungen

In der unteren Tabelle sind die statistischen Werte angegeben. Der RMSD zeigt, dass die Standard-DFT/MRCI-Rechnung insgesamt besser mit den CASPT2-Werten übereinstimmen als die DFT/MRCI-R Werte. Die Streuung um die ab initio-Werte ist für beide Methoden weitestgehend gleich.

Tabelle 31: Statistische Analyse von $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-R
Xmean [eV]	0,17	-0,10
σ	0,38	0,39
RMSD [eV]	0,32	0,40
min Xi [eV]	-0,09	-0,60
max Xi [eV]	0,62	0,48

Da die CASPT2-Werte teilweise von den experimentellen Werten abweichen, ist es für dieses Molekül zusätzlich interessant, in welchem Verhältnis die DFT/MRCI Rechnungen zu den experimentellen Werten stehen. In der nachfolgenden Tabelle sind statistische Angaben mit den experimentellen Werten als Referenz aufgelistet. Der RMSD zeigt, dass in der gesamten Betrachtung die DFT/MRCI-Rechnung und die CASPT2-Rechnungen gleichermaßen gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Die DFT/MRCI-S Rechnung allerdings stimmt am wenigsten mit den jetzigen Referenzenergien überein.

Tabelle 32: Statistische Analyse von $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-R	CASPT2(6;5)
Xmean [eV]	0,38	0,11	0,38
σ	0,35	0,25	0,25
RMSD [eV]	0,44	0,28	0,28
min Xi [eV]	0,00	-0,18	0,00
max Xi [eV]	0,64	0,50	0,42

4.2.1.4 Aquakomplexe mit einem d^8-Metallion

Es wurde nur ein Komplex mit einer d^8-Konfiguration berechnet. Der elektronische Grundzustand des Hexaaquanickel(II)-Komplexs ist der ^3A_g mit der Elektronenkonfiguration $t_g^6e_g^2$.[63]

Im Grundzustand sind die drei t_g-Orbitale doppelt besetzt. Da bei den DFT/MRCI Rechnungen von einer geschlossenschaligen KS-Determinante ausgegangen wird, wird das tiefer liegende e_g-Orbital ($d_{x^2-y^2}$) besetzt. Die Geometrie dieses Komplexes ist unverzerrt. Bei den CASPT2(8;5) -Rechnungen sind die beiden t_g-Orbitale gleichermaßen besetzt.

In der Tabelle 33 sind drei spinerlaubte Übergänge aufgelistet. Die ersten beiden dazugehörigen Anregungen sind Einfachanregungen, während der dritte Übergang eine Doppelanregung bezüglich der KS-Determinante ist. Des Weiteren wurden zwei spinverbotene Anregungen beobachtet. In der nachfolgenden Tabelle sind die Energien der Zustände der verschiedenen Methoden aufgelistet. Keine der beiden DFT/MRCI-Methoden schafft es, die Entartung der Zustände aufrecht zu halten. Des Weiteren sind die Energien der Doppelanregungen bei den Triplettzuständen immer tiefer für DFT/MRCI-R als DFT/MRCI-S. Weiterhin entspricht der 2 ^1A_g Zustand bei der DFT/MRCI-R Methode nicht dem 2 ^1A_g Zustand bei der DFT/MRCI-S Methode. Daher wurde für DFT/MRCI-S eine Wurzel mehr berechnet und der 3 ^1A_g Zustand von DFT/MRCI-R stimmt bezüglich der Hauptkonfiguration mit dem 2 ^1A_g Zustand von DFT/MRCI-S überein.

Die in rot geschriebenen Doppelanregungen sind alles D2-Doppelanregungen bis auf die Doppelanregung von 1 ^{1}Ag bei DFT/MRCI-R. Diese ist eine D0-Doppelanregung. Im Anhang befinden sich Tabellen in denen die Anregungen ausführlich dargestellt sind (7.2.4). Bei dem Nickel-Atom ist der Radius der Lage der d-Schalen äußerst klein und mit acht Elektronen besetzt. Dadurch befinden sich viele Elektronen sehr nah beieinander. Dies führt zu einer erhöhten Elektronenkorrelation. Die DFT/MRCI Energien, die in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet sind, zeigen, dass die Korrelationsenergie bei den meisten Zuständen unterschätzt wird.

Tabelle 33: $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ ($t_g^6e_g^2$)

Zustand Th	Zustand D2h	CASPT2(8;5)	DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-R	Exp.[22]
1 ^{3}Ag (tg^6eg^2)	1 ^{3}Ag	0,00	0,00	0,00	0,00
1 ^{3}Tg (tg^5eg^3)	^3B_1g	1,02	0,50	0,70	
(tg^5eg^3)	^3B_2g	1,01	1,56	0,63	1,08
(tg^5eg^3)	^3B_3g	1,03	1,38	0,67	
2 ^{3}Tg (tg^4eg^4)	^3B_1g	1,66	3,24	2,70	
(tg^4eg^4)	^3B_2g	1,66	1,94	1,40	1,70
(tg^4eg^4)	^3B_3g	1,66	1,86	1,50	
1 ^{1}Eg (tg^6eg^2)	1 ^{1}Ag	2,27	1,69	0,11	1,89
(tg^6eg^2)	2 ^{1}Ag	2,27	2,58	1,37	
1 ^{1}Tg (tg^5eg^3)	1 ^1B_1g	3,16	2,15	2,15	
(tg^5eg^3)	1 ^1B_2g	3,15	2,96	2,96	2,73
(tg^5eg^3)	1 ^1B_3g	3,16	2,75	2,75	
3 ^{3}Tg (tg^5eg^3)	^3B_1g	3,47	1,99	0,44	
(tg^5eg^3)	^3B_2g	3,47	3,02	2,75	3,12
(tg^5eg^3)	^3B_3g	3,48	2,93	2,70	

In der nächsten Abbildung werden die Energien für jeden Zustand der DFT/MRCI-Rechnungen mit denen der CASPT2(8;5)-Rechnung verglichen. An der Abbildung ist eine große Streuung der Energien der beiden DFT/MRCI Methoden um die CASPT2-Energien erkennbar. Die Energien werden sowohl überschätzt als auch unterschätzt.

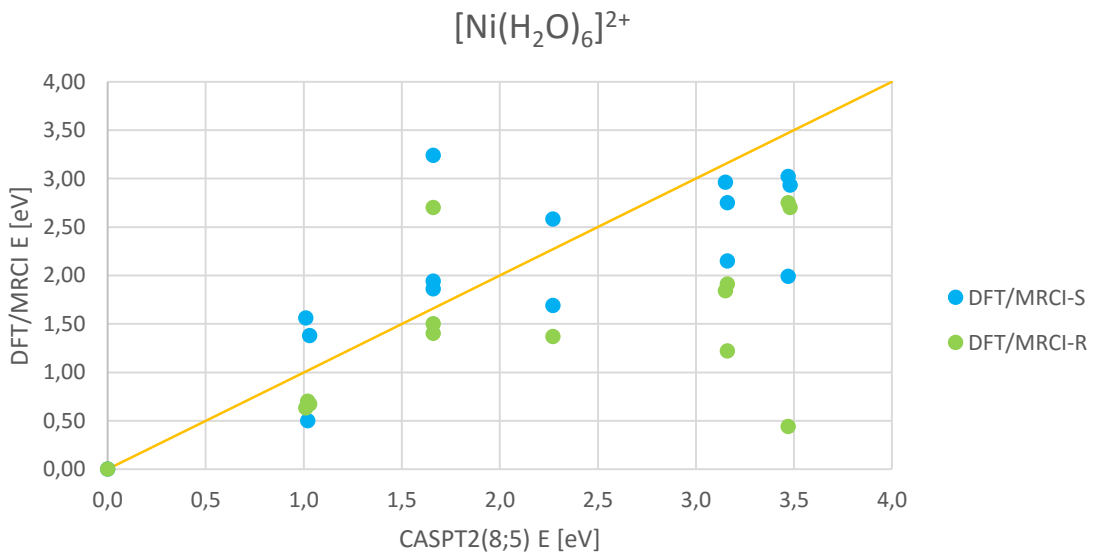


Abbildung 30: Korrelation der DFT/MRCI-S und DFT/MRCI-R Energien mit den Referenzrechnungen

In der nachfolgenden Tabelle ist der Vergleich mit reinen Zahlen dargestellt. Insgesamt hat die DFT/MRCI-S Rechnungen einen kleineren RMSD und die DFT/MRCI-R Energien liegen alle unterhalb der CASPT2(8;5)-Energien.

Die Abweichungen nach unten betragen für die DFT/MRCI-Rechnung teilweise 3 eV. Bei den DFT/MRCI-S Rechnungen sind die Abweichungen ebenfalls sehr hoch.

Tabelle 34: Statistische Analyse von $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$

$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-R
Xmean [eV]	0,13	0,84
σ	1,00	0,96
RMSD [eV]	0,71	1,27
min Xi [eV]	-1,58	-1,04
max Xi [eV]	1,48	3,03

4.2.2 Genereller Vergleich der Übergangsmetall Hexaaquakomplexe

In der nachfolgenden Abbildung sind die Energien der Singulett- (s) und Triplettzustände (t) des $[V(H_2O)_6]^{3+}$ und des $[Co(H_2O)_6]^{2+}$-Komplexes für beide DFT/MRCI Rechnungen aufgetragen. Die Energien des$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$-Komplexes weichen stark von den CASPT2-Werten ab, da beide DFT/MRCI-Methoden dieses Molekül nur sehr schlecht beschreiben konnten. Für den $[V(H_2O)_6]^{3+}$ -Komplex wurde die jeweilige beste Besetzungsmöglichkeit gewählt. Das ist bei der DFT/MRCI-S Rechnung die doppelte Besetzung des b_{3g}-Orbitals und bei der DFT/MRCI-R Rechnung die zweifache Besetzung des b_{1g}-Orbitals.

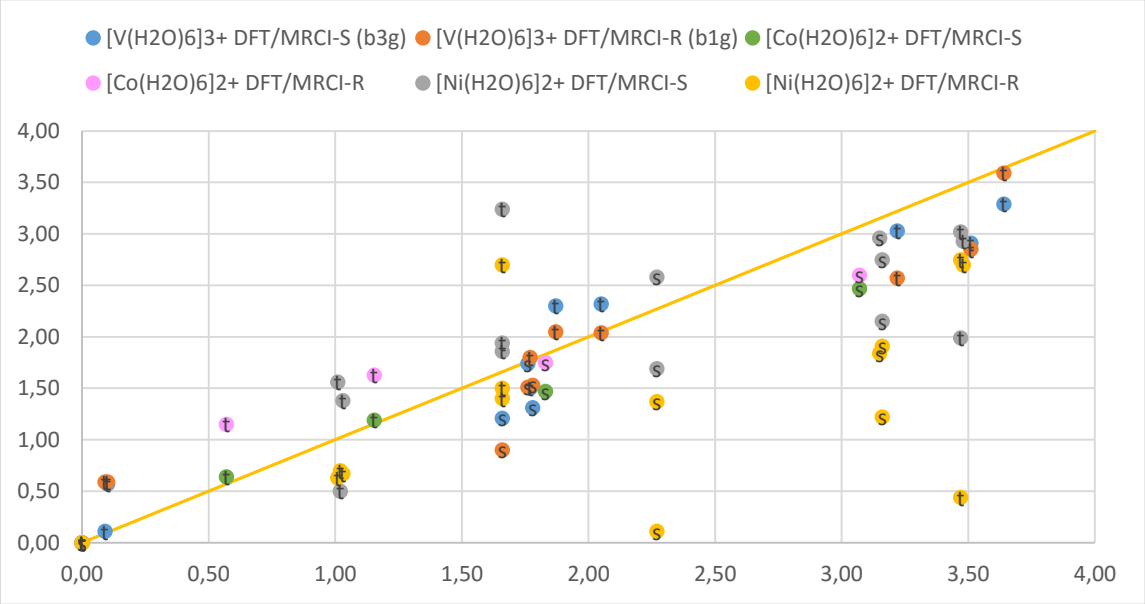


Abbildung 31: Korrelation der DFT/MRCI-S und DFT/MRCI-R Energien mit den Referenzrechnungen für die Singulett- und Triplettzustände

An der Abbildung ist zu erkennen, dass die Triplettzustäde bei niedriger Energie eher überschätzt werden und bei höherer Energie unterschätzt werden. Die DFT/MRCI-S Werte liegen für die Triplettzustände näher an den CASPT2-Energien als die DFT/MRCI-R Werte. Die Singulettzustände werden für beide DFT/MRCI Methoden generell unterschätzt. In der anschließenden Tabelle sind die statistischen Werte für die Singulett- und Triplett-Zustände aufgelistet. An diesen ist ablesbar, dass die Streuung bei DFT/MRCI-R größer ist als bei DFT/MRCI-S. Insgesamt ist die DFT/MRCI-S Rechnung für diese Zustände besser. In der Gesamtbetrachtung wird nochmals deutlich, dass der $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ -Komplex von beiden Methoden nur schlecht beschrieben wird. Der $[Co(H_2O)_6]^{2+}$-Komplex ist der einzige Komplex mit einem geschlossenschaligen Grundzustand und bei diesem gibt es nur Einfachanregungen. Für DFT/MRCI-R werden

die Doppelanregungen für die Singulett- und Triplettzustände meistens unterschätzt während diese bei DFT/MRCI-S meistens überschätzt werden.

Tabelle 35: Statistische Auswertung der Singulett- und Triplettzustände

	DFT/MRCI-S	DFT/MRCI-R
Xmean [eV]	0,10	0,42
σ	0,63	0,82
RMSD [eV]	0,55	0,92
min Xi [eV]	-1,58	-1,04
max Xi [eV]	1,48	3,03

In der nächsten Abbildung sind die DFT/MRCI-R Energien der Quintettzustände gegen die CASPT2-Energien von $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ und $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ abgebildet. Die meisten der Energien werden von der DFT/MRCI-R Rechnung überschätzt. Die unterschätzten Energien des $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ sind beide Dreifachanregungen eines durch die Jahn-Teller-Verzerrung gespalteten Zustandes.

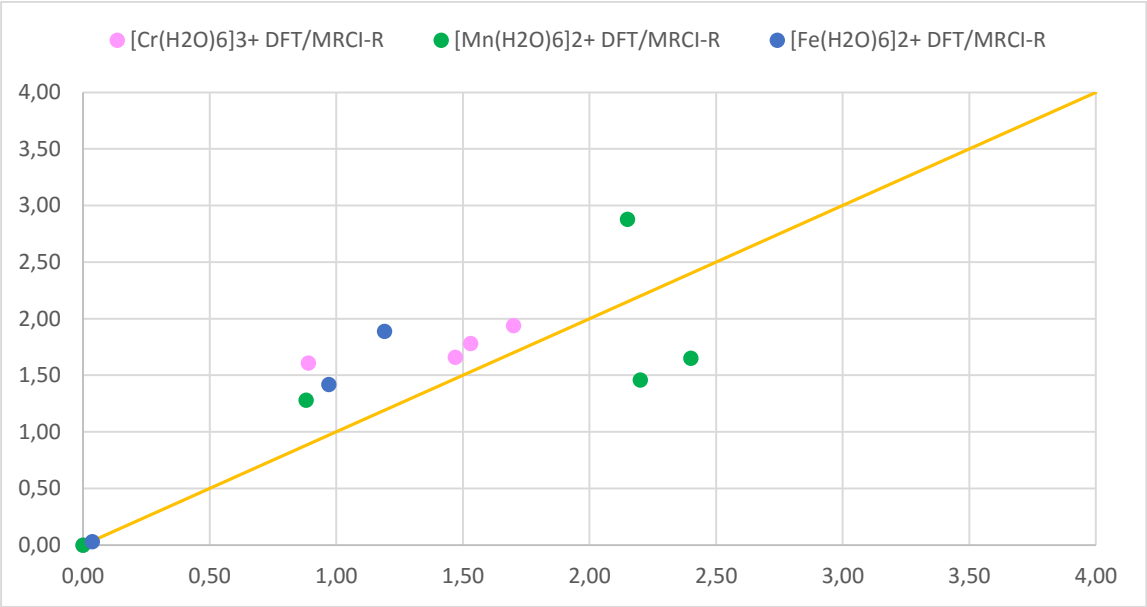


Abbildung 32: Auftragung der Abweichung der DFT/MRCI Energien zu dem Referenzrechnungen für die Quintettzustände

In der nachfolgenden Tabelle sind die statistischen Werte der Quintettzustände aufgelistet. Die Abweichungen nach oben und unten liegen bei über 0,7 eV. Der Mittelwert zeigt, dass die Energien grundsätzlich zu hoch eingeschätzt werden. Bei allen drei Komplexen mit Quintettzuständen wurden die Energien der Doppelanregungen überschätzt. Bei

$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ und $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ werden die Energien der Dreifachanregungen überschätzt, während diese bei $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ unterschätzt werden.

Tabelle 36: Statistische Auswertung der Quintettzustände

	DFT/MRCI-R
Xmean [eV]	-0,15
σ	0,48
RMSD [eV]	0,48
min Xi [eV]	-0,73
max Xi [eV]	0,75

5 Konklusion

Für Übergangsmetallkomplexe ist die statische und dynamische Korrelation von großer Bedeutung. Multi-konfigurationelle Methoden können Übergangsmetalle gut beschreiben. Allerdings sind diese Methoden stark von der Anwendung abhängig. Die DFT/MRCI Methode stellt eine kostengünstigere und leichter durchführbare Alternative zu ab initio Methoden wie CASPT2 dar. Die in dieser Arbeit betrachteten Moleküle zeigen aber, dass DFT/MRCI Rechnungen nicht immer zuverlässig sind.

Besondere Schwierigkeiten treten z.B. bei Anionen durch die größere Elektronenkorrelation auf. Das Permanganatanion, welches starke kovalente Metall-Ligand-Bindungen aufweist, konnte sowohl mit DFT/MRCI-S als auch DFT/MRCI-R nicht ausreichend gut dargestellt werden. Die UV/VIS Spektren der anderen sechs Übergangsmetallkomplexe konnten mit ausreichender Präzision beschrieben werden. Auffallend bei den beiden DFT/MRCI Methoden ist, dass bei MC-Übergängen die DFT/MRCI-R Methode und für MLCT-Anregungen die DFT/MRCI-S Methode insgesamt bessere Ergebnisse erzielt.

Bei den Übergangsmetall-Hexaaquakomplexen sind die Beschreibungen der DFT/MRCI Methoden nicht so akkurat wie bei den anderen Übergangsmetallkomplexen. Bei diesen Komplexen werden die energetisch eher niedrigen Triplettzustände überschätzt und höher liegenden Triplettzustände unterschätzt. Bei beiden Methoden werden die Singulettzustände eher unterschätzt. Für die Singulett- und Triplettzustände ist die DFT/MRCI-S Methode besser geeignet und die Streuung um die CASPT2-Werte ist geringer. Bei diesen Komplexen war zusätzlich oft eine große Differenz zwischen DFT/MRCI-S und DFT/MRCI-R vorzufinden. Dies könnte daran liegen, dass die vorkommenden Doppelanregungen bei DFT/MRCI-R generell kleinere Energien liefern als DFT/MRCI-S. Bei drei Übergangsmetall-Hexaaquakomplexen wurden Quintett-Zustände berechnet. Diese konnten aber nur mit DFT/MRCI-R berechnet werden. Allerdings konnte diese Methode bei keinen der drei Moleküle überzeugen. Die Quintett-Zustände wurden dabei eher überschätzt. Auffällig war, dass für die Quintettzustände die Energien der Doppelanregungen überschätzt werden. Bei den Dreifachanregungen wurden die Energien bei $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ und $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ überschätzt, während diese bei $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ unterschätzt wurden.

Die an diesen Übergangsmetall-Hexaaquakomplexen in der Literatur durchgeführten TD-DFT-Rechnungen[63] stoßen bei denselben Komplexen auf Probleme. Die d^2, die d^4 und die low-spin d^6 Übergangsmetallkomplexe konnten zufrieden stellend mit TD-DFT beschrieben werden. Bei dem $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$-Komplex schafft die TD-DFT-Methode es ebenfalls nicht den Komplex vernünftig zu beschreiben. Als Grund wird die fehlende

Orbitalrelaxation angegeben. Die Überschätzung der Energie des ersten Zustandes wird auf die Ligandenfeldaufspaltung zurückgeführt und der zweite Zustand besitzt Doppelanregungscharakter der mit adiabatischer TD-DFT nicht beschrieben werden kann.[63]

Gerade bei den Quintettzuständen schneidet die TD-DFT-Methode besser ab als die DFT/MRCI-R Methode. Allerdings sind die Energien der Quintettzustände des high-spin d^6-Komplexes für DFT/MRCI-R und TD-DFT sehr ähnlich. Beide überschätzen die CASPT2-Werte, wobei der höchste Zustand von der TD-DFT Methode um ca. 0,1 eV mehr überschätzt wird als von der DFT/MRCI-R Methode.[63]

Der $[Co(H_2O)_6]^{3+}$-Komplex konnte von beiden DFT/MRCI Methoden gut beschrieben werden, welcher einen geschlossenschaligen Grundzustand besitzt. Ebenfalls zufrieden stellend konnte der $[V(H_2O)_6]^{3+}$-Komplex beschrieben werden. Bei dem low-spin d^6-Komplex konnte die DFT/MRCI Methode den Komplex nicht adäquat beschreiben, während dessen der high-spin d^6-Komplex besser beschrieben wird. Allerdings ist die DFT/MRCI-R Methode stark davon abhängig welche Referenzdeterminante bei unterschiedlichen Besetzungsmöglichkeiten verwendet wird.

6 Literaturverzeichnis

[1] A. Baldes, *TURBOMOLE basis set library II*.

[2] K. Andersson, P. Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, J. Phys. Chem. **94,** 5483 (1990).

[3] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, and B. O. Roos, J. Chem. Phys. **96,** 1218 (1992).

[4] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuß, Theoret. Chim. Acta **77,** 123 (1990).

[5] P. W. Atkins, *Quanten. Begriffe und Konzepte für Chemiker* (VCH, Weinheim, 1993).

[6] P. W. Atkins and J. de Paula, *Physikalische Chemie* (Wiley-VCH2014).

[7] J. B. Ayers and W. H. Waggoner, J. inorg. nucl. Chem. **33,** 721 (1971).

[8] E. Backstrom, D. Hanstorp, O. M. Hole, M. Kaminska, R. F. Nascimento, M. Blom, M. Bjorkhage, A. Kallberg, P. Lofgren, P. Reinhed, S. Rosen, A. Simonsson, R. D. Thomas, S. Mannervik, H. T. Schmidt, and H. Cederquist, Phys. Rev. Lett. **114,** 143003 (2015).

[9] N. A. Beach and H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc. **90,** 5713 (1968).

[10] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98,** 1372 (1993).

[11] E. Becker, K. Kirchner, and K. Mereiter, Acta Crystallogr., Sect E: Struct. Rep. Online **65,** i71 (2009).

[12] S. P. Best and R. J. Clark, Chem. Phys. Lett **122,** 401 (1985).

[13] C. M. Marian, *ANQCCC.* Vorlesung (Düsseldorf, 2014).

[14] G. Carver, P. L. W. Tregenna-Piggott, A.-L. Barra, A. Neels, and J. A. Stride, Inorg. Chem. **42,** 5771 (2003).

[15] Christina Schneider, *Quantenchemische Studie der Photophysik eines kationischen Ir (III)-Komplexes mit tridentaten NHC-Liganden.* Masterarbeit (Düsseldorf, 2015).

[16] B. J. Coe, A. Avramopoulos, M. G. Papadopoulos, K. Pierloot, S. Vancoillie, and H. Reis, Chem. Eur. J **19,** 15955 (2013).

[17] Computational Molecular Spectroscopy, ed. by P. Jensen and P. R. Bunker, John Wiley & Sons, Sussex, (2000) pp. 169-219.

[18] F. A. Cotton, *Advanced inorganic chemistry* (Wiley, New York, 1999).

[19] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, and J. F. Quesada, Inorg. Chem. **32,** 4861 (1993).

[20] F. A. Cotton and M. D. Meyers, J. Am. Chem. Soc. **82,** 5023 (1960).

[21] C. J. Cramer, *Essentials of computational chemistry. Theories and models* (Wiley, Chichester u.a., 2002).

[22] C. Dobe, E. Gonzalez, P. L. W. Tregenna-Piggott, and C. Reber, Dalton transactions (Cambridge, England : 2003) **43,** 17864 (2014).

[23] C. Dobe, C. Noble, G. Carver, P. L. W. Tregenna-Piggott, G. J. McIntyre, A.-L. Barra, A. Neels, S. Janssen, and F. Juranyi, J. Am. Chem. Soc. **127,** 3642 (2005).

[24] C. Elschenbroich, *Organometallchemie* (Teubner, Wiesbaden, 2008).

[25] D. Escudero and L. Gonzalez, J. Chem. Theory Comput. **8,** 203 (2012).

[26] D. Escudero and W. Thiel, J. Chem. Phys. **140,** 194105 (2014).

[27] J. Föller, M. Kleinschmidt, and C. M. Marian, Inorg. Chem. **55,** 7508 (2016).

[28] A. L. Formiga, S. Vancoillie, and K. Pierloot, Inorg. Chem. **52,** 10653 (2013).

[29] C. de Graaf and C. Sousa, J. Chem. Theory Comput. **16,** 4550 (2010).

[30] S. Grimme and M. Waletzke, J. Chem. Phys. **111,** 5645 (1999).

[31] H. Haken and H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie. Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen ; mit 43 Tabellen und 133 Aufgaben* (Springer, Berlin, 2006).

[32] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136,** B864-B871 (1964).

[33] Igor Lyskov, *Redesign and reparametrization of the DFT/MRCI Hamiltonian and its Application to Electronically Excited Linear Polyenes.* Inaugural-Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2016).

[34] C. Janiak, E. Riedel, and H.-J. Meyer, eds., *Riedel, moderne anorganische Chemie* (De Gruyter, Berlin, Boston, 2012).

[35] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry* (Wiley, Chichester, 2009).

[36] *Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. http://www.jmol.org/*.

[37] D. A. Johnson and P. G. Nelson, Inorg. Chem. **38,** 4949 (1999).

[38] D. A. Johnson and A. G. Sharpe, J. Chem. Soc., A, 798 (1966).

[39] M. Kleinschmidt, C. M. Marian, M. Waletzke, and S. Grimme, J. Chem. Phys. **130,** 44708 (2009).

[40] M. Kleinschmidt, C. van Wullen, and C. M. Marian, J. Chem. Phys. **142,** 94301 (2015).

[41] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140,** A1133-A1138 (1965).

[42] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev. B **37,** 785 (1988).

[43] I. Lyskov, M. Kleinschmidt, and C. M. Marian, J. Chem. Phys. **144,** 34104 (2016).

[44] P. A. Malmqvist, K. Pierloot, A. R. M. Shahi, C. J. Cramer, and L. Gagliardi, J. Chem. Phys. **128,** 204109 (2008).

[45] Y. Marcus, Chem. Rev. **88,** 1475 (1988).

[46] Perdew, Burke, and Ernzerhof, Physical review letters **77,** 3865 (1996).

[47] S. D. Peyerimhoff, ed., *Interactions in molecules. Electronic and steric effects ; final report of the Collaborative Research Centre 334 "Wechselwirkung in Molekülen: Synthese, spektroskopische Analyse und quantentheoretische Behandlung charakteristischer Strukturen", 1989-2000* (Wiley-VCH, Weinheim, 2003).

[48] K. Pierloot, E. Tsokos, and L. G. Vanquickenborne, J. Phys. Chem. **100,** 16545 (1996).

[49] K. Pierloot, E. van Praet, L. G. Vanquickenborne, and B. O. Roos, J. Phys. Chem. **97,** 12220 (1993).

[50] P. Pyykko, Annu. Rev. Phys. Chem. **63,** 45 (2012).

[51] P. Pyykkö, *Relativistic Theory of Atoms and Molecules. A Bibliography 1916-1985* (Springer, Berlin, Heidelberg, 1986).

[52] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle. Eine Einführung* (Springer Spektrum, Wiesbaden, 2015).

[53] E. Riedel and C. Janiak, *Anorganische Chemie* (2015).

[54] B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. Siegbahn, Chem. Phys. **48,** 157 (1980).

[55] A. Schäfer, H. Horn, and R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. **97,** 2571 (1992).

[56] A. Schäfer, C. Huber, and R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. **100,** 5829 (1994).

[57] G. Schaftenaar and J. H. Noordik, J. Comput. Aided Mol. Des. **14,** 123 (2000).

[58] J. Su, W.-H. Xu, C.-F. Xu, W. H. E. Schwarz, and J. Li, Inorg. Chem. **52,** 9867 (2013).

[59] P. L. W. Tregenna-Piggott, H.-P. Andres, G. J. McIntyre, S. P. Best, C. C. Wilson, and J. A. Cowan, Inorg. Chem. **42,** 1350 (2003).

[60] P. L. W. Tregenna-Piggott, H. Weihe, and A.-L. Barra, Inorg. Chem. **42,** 8504 (2003).

[61] *TURBOMOLE V7.0 2010, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from http://www.turbomole.com.*

[62] S. Vancoillie, H. Zhao, T. van Tran, M. F. A. Hendrickx, and K. Pierloot, J. Chem. Theory Comput. **7,** 3961 (2011).

[63] F. Vlahovic, M. Peric, M. Gruden-Pavlovic, and M. Zlatar, J. Chem. Phys. **142,** 214111 (2015).

[64] B. Weber, *Koordinationschemie. Grundlagen und aktuelle Trends* (Springer Spektrum, Berlin, 2014).

[65] F. Weigend and R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys. **7,** 3297 (2005).

[66] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, and R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett **294,** 143 (1998).

[67] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, and M. Schütz, WIREs Comput Mol Sci **2,** 242 (2012).

7 Anhang

7.1 Anregungscharakteristik für die Übergangsmetallkomplexe

7.1.1 Permanganat $[MnO_4]^-$

Tabelle 37:Singulett DFT/MRCI-S

Zustand T_d	Zustand C_{2v}	DFT/MRCI E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
$1\,^1A_1$	$1\,^1A_1$	0,00	[GS]		
	$1\,^1B_1$	2,38 (0,000)	HOMO→LUMO+1; HOMO-1→LUMO	$1\,t_1 \rightarrow 2\,e$; $1\,t_1 \rightarrow 2\,e$	$\pi(O) \rightarrow [d^*_{x^2-y^2}, \sigma^*(O)]$; $\sigma(O) \rightarrow [d^*_{z^2}, \pi^*(O)]$
$1\,^1T_1$	$1\,^1B_2$	2,38 (0,000)	HOMO-1→LUMO+1; HOMO→LUMO	$1\,t_1 \rightarrow 2\,e$; $1\,t_1 \rightarrow 2\,e$	$\sigma(O) \rightarrow [d^*_{x^2-y^2}, \sigma^*(O)]$; $\pi(O) \rightarrow [d^*_{z^2}, \pi^*(O)]$
	$1\,^1A_2$	2,50 (0,000)	HOMO-2→LUMO	$1\,t_1 \rightarrow 2\,e$	$\sigma(O) \rightarrow [d^*_{z^2}, \pi^*(O)]$
	$2\,^1A_1$	2,74 (0,013)	HOMO-2→LUMO+1	$1\,t_1 \rightarrow 2\,e$	$\sigma(O) \rightarrow [d^*_{x^2-y^2}, \sigma^*(O)]$
$1\,^1T_2$	$2\,^1B_2$	2,80 (0,011)	HOMO→LUMO; HOMO-1→LUMO+1	$1\,t_1 \rightarrow 2\,e$; $1\,t_1 \rightarrow 2\,e$	$\pi(O) \rightarrow [d^*_{z^2}, \pi^*(O)]$; $\sigma(O) \rightarrow [d^*_{x^2-y^2}, \sigma^*(O)]$
	$2\,^1B_1$	2,80 (0,011)	HOMO-1→LUMO; HOMO→LUMO+1	$1\,t_1 \rightarrow 2\,e$; $1\,t_1 \rightarrow 2\,e$	$\sigma(O) \rightarrow [d^*_{z^2}, \pi^*(O)]$; $\pi(O) \rightarrow [d^*_{x^2-y^2}, \sigma^*(O)]$

	$3\ ^1B_2$	4,06 (0,000)	HOMO-4→LUMO; HOMO-3→LUMO+1	4 t_2→2 e; 4 t_2→2 e	σ(O)→[$d^*_{z^2}$,π*(O)]; σ(O)→[$d^*_{x^2-y^2}$,σ*(O)]
$2\ ^1T_1$	$3\ ^1B_1$	4,06 (0,000)	HOMO-3→LUMO; HOMO-4→LUMO+1	4 t_2→2 e; 4 t_2→2 e	σ(O)→[$d^*_{z^2}$,π*(O)]; σ(O)→[$d^*_{x^2-y^2}$,σ*(O)]
	$2\ ^1A_2$	4,11 (0,000)	HOMO-5→LUMO+1	4 t_2→2 e	π(O)→[$d^*_{x^2-y^2}$,σ*(O)]
	$4\ ^1B_2$	4,21 (0,003)	HOMO-3→LUMO+1; HOMO-4→LUMO	4 t_2→2 e; 4 t_2→2 e	σ(O)→[$d^*_{x^2-y^2}$,σ*(O)]; σ(O)→[$d^*_{z^2}$,π*(O)]
$2\ ^1T_2$	$4\ ^1B_1$	4,21 (0,003)	HOMO-4→LUMO+1; HOMO-3→LUMO	4 t_2→2 e; 4 t_2→2 e	σ(O)→[$d^*_{x^2-y^2}$,σ*(O)]; σ(O)→[$d^*_{z^2}$,π*(O)]
	$3\ ^1A_1$	4,23 (0,004)	HOMO-5→LUMO; HOMO-1→LUMO+3	4 t_2→2 e; 1 t_1→5 t_2	π(O)→[$d^*_{z^2}$,π*(O)]; σ(O)→[d^*_{xz},σ*(O)]
	$3\ ^1A_2$	4,37 (0,000)	HOMO→LUMO+3; HOMO-1→LUMO+4	1 t_1→5 t_2; 1 t_1→5 t_2	π(O)→[d^*_{xz},σ*(O)]; σ(O)→[d^*_{yz},σ*(O)]
$3\ ^1T_1$	$5\ ^1B_2$	4,38 (0,000)	HOMO→LUMO+2; HOMO-2→LUMO+3	1 t_1→5 t_2; 1 t_1→5 t_2	π(O)→[d^*_{xy},σ*(O)]; σ(O)→[d^*_{xz},σ*(O)]
	$5\ ^1B_1$	4,38 (0,000)	HOMO-1→LUMO+2; HOMO-2→LUMO+4	1 t_1→5 t_2; 1 t_1→5 t_2	σ(O)→[d^*_{xy},σ*(O)]; σ(O)→[d^*_{yz},σ*(O)]
$1\ ^1E$	$4\ ^1A_2$	4,39 (0,000)	HOMO-1→LUMO+4; HOMO→LUMO+3	1 t_1→5 t_2; 1 t_1→5 t_2	σ(O)→[d^*_{yz},σ*(O)]; π(O)→[d^*_{xz},σ*(O)]
	$4\ ^1A_1$	4,40 (0,000)	HOMO-1→LUMO+3; HOMO→LUMO+4	1 t_1→5 t_2; 1 t_1→5 t_2	σ(O)→[d^*_{xz},σ*(O)]; π(O)→[d^*_{yz},σ*(O)]
$1\ ^1A_2$	$5\ ^1A_2$	4,42 (0,000)	HOMO-2→LUMO+2	1 t_1→5 t_2	σ(O)→[d^*_{xy},σ*(O)]

	6 $^1B_2$	4,76 (0,017)	HOMO→LUMO+2; HOMO-2→LUMO+3	1 t_1→5 t_2; 1 t_1→5 t_2	π(O)→[d*$_{xy}$,σ*(O)]; σ(O)→[d*$_{xz}$,σ*(O)]
3 $^1T_2$	6 $^1B_1$	4,76 (0,017)	HOMO-1→LUMO+2; HOMO-2→LUMO+4	1 t_1→5 t_2; 1 t_1→5 t_2	σ(O)→[d*$_{xy}$,σ*(O)]; σ(O)→[d*$_{yz}$,σ*(O)]
	5 $^1A_1$	4,79 (0,015)	HOMO→LUMO+4; HOMO-1→LUMO+3	1 t_1→5 t_2; 1 t_1→5 t_2	π(O)→[d*$_{yz}$,σ*(O)]; σ(O)→[d*$_{xz}$,σ*(O)]
2 ^1E	6 $^1A_2$	4,80 (0,000)	HOMO-6→LUMO+1	2 a_1→2 e	σ(O)→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]
	6 $^1A_1$	4,81 (0,000)	HOMO-6→LUMO	2 a_1→2 e	σ(O)→[d*$_{z^2}$,π*(O)]
	7 $^1A_1$	5,25 (0,000)	HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO+1; HOMO-5,HOMO-2→LUMO+1,LUMO+1	1 t_1,1 t_1→2 e,2 e; 4 t_2,1 t_1→2 e,2 e	σ(O),π(O)→[d*$_{z^2}$,π*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]; π(O),σ(O)→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]
	7 $^1B_2$	5,27 (0,000)	HOMO-2,HOMO→LUMO,LUMO+1; HOMO-2,HOMO→LUMO+1,LUMO+1	1 t_1,1 t_1→2 e,2 e; 1 t_1,1 t_1→2 e,2 e	σ(O),π(O)→[d*$_{z^2}$,π*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]; σ(O),π(O)→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]
	7 $^1B_1$	5,27 (0,000)	HOMO-2,HOMO-1→LUMO,LUMO+1; HOMO-2,HOMO-1→LUMO+1,LUMO+1	1 t_1,1 t_1→2 e,2 e; 1 t_1,1 t_1→2 e,2 e	σ(O),σ(O)→[d*$_{z^2}$,π*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]; σ(O),σ(O)→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]
	8 $^1A_1$	5,56 (0,000)	HOMO-8,HOMO-2→LUMO,LUMO+1; HOMO-8,HOMO-2→LUMO+1,LUMO+1	1 e,1 t_1→2 e,2 e; 1 e,1 t_1→2 e,2 e	[d_{z^2},π(O)],σ(O)→[d*$_{z^2}$,π*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]; [d_{z^2},π(O)],σ(O)→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]
	8 $^1B_1$	5,72 (0,000)	HOMO-3→LUMO+2; HOMO-5→LUMO+3	4 t_2→5 t_2; 4 t_2→5 t_2	σ(O)→[d*$_{xy}$,σ*(O)]; π(O)→[d*$_{xz}$,σ*(O)]
4 $^1T_1$	8 $^1B_2$	5,72 (0,000)	HOMO-4→LUMO+2; HOMO-5→LUMO+4	4 t_2→5 t_2; 4 t_2→5 t_2	σ(O)→[d*$_{xy}$,σ*(O)]; π(O)→[d*$_{yz}$,σ*(O)]
	7 $^1A_2$	5,75 (0,000)	HOMO-4→LUMO+3; HOMO-3→LUMO+4	4 t_2→5 t_2; 4 t_2→5 t_2	σ(O)→[d*$_{xz}$,σ*(O)]; σ(O)→[d*$_{yz}$,σ*(O)]

3 ^1E	9 $^1A_1$	5,73 (0,000)	HOMO-3→LUMO+3; HOMO-4→LUMO+4	4 t_2→5 t_2; 4 t_2→5 t_2	σ(O)→[d*$_{xz}$,σ*(O)]; σ(O)→[d*$_{yz}$,σ*(O)]
	8 $^1A_2$	5,79 (0,000)	HOMO-3→LUMO+4; HOMO-4→LUMO+3	4 t_2→5 t_2; 4 t_2→5 t_2	σ(O)→[d*$_{yz}$,σ*(O)]; σ(O)→[d*$_{xz}$,σ*(O)]
2 $^1A_1$	10 $^1A_1$	5,89 (0,000)	HOMO-5→LUMO+2; HOMO-3→LUMO+3	4 t_2→5 t_2; 4 t_2→5 t_2	π(O)→[d*$_{xy}$,σ*(O)]; σ(O)→[d*$_{xz}$,σ*(O)]
	9 $^1A_2$	6,05 (0,000)	HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO	1 t_1,1 t_1→2 e,2 e	σ(O),π(O)→[d*$_{z^2}$,π*(O)],[d*$_{z^2}$,π*(O)]
	10 $^1A_2$	6,14 (0,000)	HOMO-2,HOMO-2→LUMO,LUMO+1; HOMO-1,HOMO→LUMO+1,LUMO	1 t_1,1 t_1→2 e,2 e; 1 t_1,1 t_1→2 e,2 e	σ(O),σ(O)→[d*$_{z^2}$,π*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]; σ(O),π(O)→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)],[d*$_{z^2}$,π*(O)]
	11 $^1A_1$	6,20 (0,000)	HOMO-5,HOMO-2→LUMO,LUMO+1; HOMO-4,HOMO-1→LUMO+1,LUMO+1	4 t_2,1 t_1→2 e,2 e; 4 t_2,1 t_1→2 e,2 e	π(O),σ(O)→[d*$_{z^2}$,π*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]; σ(O),σ(O)→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]
	9 $^1B_1$	6,20 (0,000)	HOMO-7,HOMO-1→LUMO,LUMO+1; HOMO-7,HOMO-1→LUMO+1,LUMO+1	1 e,1 t_1→2 e,2 e; 1 e,1 t_1→2 e,2 e	[$d_{x^2-y^2}$,σ(O)],σ(O)→[d*$_{z^2}$,π*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]; [$d_{x^2-y^2}$,σ(O)],σ(O)→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]
	9 $^1B_2$	6,20 (0,000)	HOMO-7,HOMO→LUMO,LUMO+1; HOMO-7,HOMO→LUMO+1,LUMO+1	1 e,1 t_1→2 e,2 e; 1 e,1 t_1→2 e,2 e	[$d_{x^2-y^2}$,σ(O)],π(O)→[d*$_{z^2}$,π*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]; [$d_{x^2-y^2}$,σ(O)],π(O)→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]
4 $^1T_2$	10 $^1B_2$	6,25 (0,004)	HOMO-6→LUMO+4; HOMO-5→LUMO+4	2 a_1→5 t_2; 4 t_2→5 t_2	σ(O)→[d*$_{yz}$,σ*(O)]; π(O)→[d*$_{yz}$,σ*(O)]
	10 $^1B_1$	6,25 (0,004)	HOMO-6→LUMO+3; HOMO-5→LUMO+3	2 a_1→5 t_2; 4 t_2→5 t_2	σ(O)→[d*$_{xz}$,σ*(O)]; π(O)→[d*$_{xz}$,σ*(O)]

Tabelle 38: Singulett DFT/MRCI-R

Zustand T_d	Zustand C_{2v}	DFT/MRCI E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
$1\,^1A_1$	$1\,^1A_1$	0,00	[GS]		
	$1\,^1B_1$	1,77 (0,000)	HOMO→LUMO+1; HOMO-1→LUMO	$1\,t_1 \rightarrow 2\,e$; $1\,t_1 \rightarrow 2\,e$	$\pi(O) \rightarrow [d^*_{x^2-y^2}, \sigma^*(O)]$; $\sigma(O) \rightarrow [d^*_{z^2}, \pi^*(O)]$
$1\,^1T_1$	$1\,^1B_2$	1,77 (0,000)	HOMO-1→LUMO+1; HOMO→LUMO	$1\,t_1 \rightarrow 2\,e$; $1\,t_1 \rightarrow 2\,e$	$\sigma(O) \rightarrow [d^*_{x^2-y^2}, \sigma^*(O)]$; $\pi(O) \rightarrow [d^*_{z^2}, \pi^*(O)]$
	$1\,^1A_2$	1,88 (0,000)	HOMO-2→LUMO	$1\,t_1 \rightarrow 2\,e$	$\sigma(O) \rightarrow [d^*_{z^2}, \pi^*(O)]$
	$2\,^1B_2$	2,00 (0,013)	HOMO-1→LUMO+1; HOMO-2,HOMO→LUMO,LUMO+1	$1\,t_1 \rightarrow 2\,e$; $1\,t_1, 1\,t_1 \rightarrow 2\,e, 2\,e$	$\sigma(O) \rightarrow [d^*_{x^2-y^2}, \sigma^*(O)]$; $\sigma(O), \pi(O) \rightarrow [d^*_{z^2}, \pi^*(O)], [d^*_{x^2-y^2}, \sigma^*(O)]$
$1\,^1T_2$	$2\,^1B_1$	2,00 (0,011)	HOMO→LUMO+1; HOMO-2,HOMO-1→LUMO,LUMO+1	$1\,t_1 \rightarrow 2\,e$; $1\,t_1, 1\,t_1 \rightarrow 2\,e, 2\,e$	$\pi(O) \rightarrow [d^*_{x^2-y^2}, \sigma^*(O)]$; $\sigma(O), \sigma(O) \rightarrow [d^*_{z^2}, \pi^*(O)], [d^*_{x^2-y^2}, \sigma^*(O)]$
	$2\,^1A_1$	2,07 (0,011)	HOMO-2→LUMO+1	$1\,t_1 \rightarrow 2\,e$	$\sigma(O) \rightarrow [d^*_{x^2-y^2}, \sigma^*(O)]$
	$3\,^1B_2$	2,42 (0,000)	HOMO-2,HOMO→LUMO,LUMO+1; HOMO→LUMO	$1\,t_1, 1\,t_1 \rightarrow 2\,e, 2\,e$; $1\,t_1 \rightarrow 2\,e$	$\sigma(O), \pi(O) \rightarrow [d^*_{z^2}, \pi^*(O)], [d^*_{x^2-y^2}, \sigma^*(O)]$; $\pi(O) \rightarrow [d^*_{z^2}, \pi^*(O)]$
	$3\,^1B_1$	2,42 (0,000)	HOMO-2,HOMO-1→LUMO,LUMO+1; HOMO-1→LUMO	$1\,t_1, 1\,t_1 \rightarrow 2\,e, 2\,e$; $1\,t_1 \rightarrow 2\,e$	$\sigma(O), \sigma(O) \rightarrow [d^*_{z^2}, \pi^*(O)], [d^*_{x^2-y^2}, \sigma^*(O)]$; $\sigma(O) \rightarrow [d^*_{z^2}, \pi^*(O)]$
	$3\,^1A_1$	2,76 (0,000)	HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO+1	$1\,t_1, 1\,t_1 \rightarrow 2\,e, 2\,e$	$\sigma(O), \pi(O) \rightarrow [d^*_{z^2}, \pi^*(O)], [d^*_{x^2-y^2}, \sigma^*(O)]$
	$4\,^1A_1$	2,93 (0,003)	HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO+1	$1\,t_1, 1\,t_1 \rightarrow 2\,e, 2\,e$	$\sigma(O), \pi(O) \rightarrow [d^*_{z^2}, \pi^*(O)], [d^*_{x^2-y^2}, \sigma^*(O)]$
	$2\,^1A_2$	3,01 (0,003)	HOMO-2,HOMO-2→LUMO,LUMO+1; HOMO,HOMO→LUMO+1,LUMO+1	$1\,t_1, 1\,t_1 \rightarrow 2\,e, 2\,e$; $1\,t_1, 1\,t_1 \rightarrow 2\,e, 2\,e$	$\sigma(O), \sigma(O) \rightarrow [d^*_{z^2}, \pi^*(O)], [d^*_{x^2-y^2}, \sigma^*(O)]$; $\pi(O), \pi(O) \rightarrow [d^*_{x^2-y^2}, \sigma^*(O)], [d^*_{x^2-y^2}, \sigma^*(O)]$

	$4\ ^1B_2$	3,08 (0,004)	HOMO-2,HOMO→LUMO,LUMO+1; HOMO-4→LUMO	$1\ t_1,1\ t_1 \rightarrow 2\ e,2\ e$; $4\ t_2 \rightarrow 2\ e$	$\sigma(O),\pi(O) \rightarrow [d^*_{z^2},\pi^*(O)],[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(O)]$; $\sigma(O) \rightarrow [d^*_{z^2},\pi^*(O)]$
	$4\ ^1B_1$	3,08 (0,000)	HOMO-2,HOMO-1→LUMO,LUMO+1; HOMO-3→LUMO	$1\ t_1,1\ t_1 \rightarrow 2\ e,2\ e$; $4\ t_2 \rightarrow 2\ e$	$\sigma(O),\sigma(O) \rightarrow [d^*_{z^2},\pi^*(O)],[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(O)]$; $\sigma(O) \rightarrow [d^*_{z^2},\pi^*(O)]$
	$3\ ^1A_2$	3,29 (0,000)	HOMO-5→LUMO+1; HOMO-1,HOMO-1→LUMO,LUMO+1	$4\ t_2 \rightarrow 2\ e$; $1\ t_1,1\ t_1 \rightarrow 2\ e,2\ e$	$\pi(O) \rightarrow [d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(O)]$; $\sigma(O),\sigma(O) \rightarrow [d^*_{z^2},\pi^*(O)],[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(O)]$
$2\ ^1T_1$	$5\ ^1B_2$	3,31 (0,000)	HOMO-3→LUMO+1; HOMO-2,HOMO-1→LUMO+1,LUMO+1	$4\ t_2 \rightarrow 2\ e$; $1\ t_1,1\ t_1 \rightarrow 2\ e,2\ e$	$\sigma(O) \rightarrow [d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(O)]$; $\sigma(O),\sigma(O) \rightarrow [d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(O)],[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(O)]$
	$5\ ^1B_1$	3,31 (0,000)	HOMO-4→LUMO+1; HOMO-2,HOMO→LUMO+1,LUMO+1	$4\ t_2 \rightarrow 2\ e$; $1\ t_1,1\ t_1 \rightarrow 2\ e,2\ e$	$\sigma(O) \rightarrow [d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(O)]$; $\sigma(O),\pi(O) \rightarrow [d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(O)],[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(O)]$
	$4\ ^1A_2$	3,31 (0,000)	HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO; HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO+1	$1\ t_1,1\ t_1 \rightarrow 2\ e,2\ e$; $1\ t_1,1\ t_1 \rightarrow 2\ e,2\ e$	$\sigma(O),\pi(O) \rightarrow [d^*_{z^2},\pi^*(O)],[d^*_{z^2},\pi^*(O)]$; $\sigma(O),\pi(O) \rightarrow [d^*_{z^2},\pi^*(O)],[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(O)]$
	$6\ ^1B_2$	3,45 (0,000)	HOMO-4→LUMO; HOMO-4,HOMO-2→LUMO,LUMO+1	$4\ t_2 \rightarrow 2\ e$; $4\ t_2,1\ t_1 \rightarrow 2\ e,2\ e$	$\sigma(O) \rightarrow [d^*_{z^2},\pi^*(O)]$; $\sigma(O),\sigma(O) \rightarrow [d^*_{z^2},\pi^*(O)],[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(O)]$
$3\ ^1T_1$	$6\ ^1B_1$	3,45 (0,017)	HOMO-3→LUMO; HOMO-3,HOMO-2→LUMO,LUMO+1	$4\ t_2 \rightarrow 2\ e$; $4\ t_2,1\ t_1 \rightarrow 2\ e,2\ e$	$\sigma(O) \rightarrow [d^*_{z^2},\pi^*(O)]$; $\sigma(O),\sigma(O) \rightarrow [d^*_{z^2},\pi^*(O)],[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(O)]$
	$5\ ^1A_2$	3,46 (0,017)	HOMO-5→LUMO+1	$4\ t_2 \rightarrow 2\ e$	$\pi(O) \rightarrow [d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(O)]$
$1\ ^1A_2$	$6\ ^1A_2$	3,51 (0,015)	HOMO→LUMO+3; HOMO-1→LUMO+4	$1\ t_1 \rightarrow 5\ t_2$; $1\ t_1 \rightarrow 5\ t_2$	$\pi(O) \rightarrow [d^*_{xz},\sigma^*(O)]$; $\sigma(O) \rightarrow [d^*_{yz},\sigma^*(O)]$

	5 $^1A_1$	3,53 (0,000)	HOMO-2,HOMO-2→LUMO,LUMO; HOMO-2,HOMO-2→LUMO,LUMO+1	1 t_1,1 t_1→2 e,2 e; 1 t_1,1 t_1→2 e,2 e	σ(O),σ(O)→[d*$_{z^2}$,π*(O)],[d*$_{z^2}$,π*(O)]; σ(O),σ(O)→[d*$_{z^2}$,π*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]
2 $^1T_2$	7 $^1B_1$	3,55 (0,000)	HOMO-5,HOMO→LUMO,LUMO+1; HOMO-4→LUMO+1	4 t_2,1 t_1→2 e,2 e; 4 t_2→2 e	π(O),π(O)→[d*$_{z^2}$,π*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]; σ(O)→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]
	7 $^1B_2$	3,55 (0,000)	HOMO-5,HOMO-1→LUMO,LUMO+1; HOMO-3→LUMO+1	4 t_2,1 t_1→2 e,2 e; 4 t_2→2 e	π(O),σ(O)→[d*$_{z^2}$,π*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]; σ(O)→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]
	6 $^1A_1$	3,61 (0,000)	HOMO-5→LUMO	4 t_2→2 e	π(O)→[d*$_{z^2}$,π*(O)]
	7 $^1A_2$	3,55 (0,000)	HOMO-1,HOMO→LUMO+1,LUMO+1; HOMO-3,HOMO-1→LUMO+1,LUMO+1	1 t_1,1 t_1→2 e,2 e; 4 t_2,1 t_1→2 e,2 e	σ(O),π(O)→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]; σ(O),σ(O)→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]
4 $^1T_1$	8 $^1A_2$	3,59 (0,000)	HOMO-1→LUMO+4; HOMO→LUMO+3	1 t_1→5 t_2; 1 t_1→5 t_2	σ(O)→[d*$_{yz}$,σ*(O)]; π(O)→[d*$_{xz}$,σ*(O)]
	8 $^1B_2$	3,63 (0,000)	HOMO→LUMO+2; HOMO-2→LUMO+3	1 t_1→5 t_2; 1 t_1→5 t_2	π(O)→[d*$_{xy}$,σ*(O)]; σ(O)→[d*$_{xz}$,σ*(O)]
	8 $^1B_1$	3,63 (0,000)	HOMO-1→LUMO+2; HOMO-2→LUMO+4	1 t_1→5 t_2; 1 t_1→5 t_2	σ(O)→[d*$_{xy}$,σ*(O)]; σ(O)→[d*$_{yz}$,σ*(O)]
1 ^1E	7 $^1A_1$	3,66 (0,000)	HOMO-5,HOMO-2→LUMO,LUMO+1; HOMO-1→LUMO+3	4 t_2,1 t_1→2 e,2 e; 1 t_1→5 t_2	π(O),σ(O)→[d*$_{z^2}$,π*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]; σ(O)→[d*$_{xz}$,σ*(O)]
	9 $^1A_2$	3,79 (0,000)	HOMO-2→LUMO+2	1 t_1→5 t_2	σ(O)→[d*$_{xy}$,σ*(O)]
	8 $^1A_1$	3,82 (0,000)	HOMO-1→LUMO+3; HOMO→LUMO+4	1 t_1→5 t_2; 1 t_1→5 t_2	σ(O)→[d*$_{xz}$,σ*(O)]; π(O)→[d*$_{yz}$,σ*(O)]
	9 $^1B_1$	3,87 (0,000)	HOMO-2,HOMO→LUMO,LUMO+2	1 t_1,1 t_1→2 e,5 t_2	σ(O),π(O)→[d*$_{z^2}$,π*(O)],[d*$_{xy}$,σ*(O)]
	9 $^1B_2$	3,87 (0,000)	HOMO-2,HOMO-1→LUMO,LUMO+2	1 t_1,1 t_1→2 e,5 t_2	σ(O),σ(O)→[d*$_{z^2}$,π*(O)],[d*$_{xy}$,σ*(O)]

9 $^1A_1$	3,92 (0,000)	HOMO-2,HOMO→LUMO+1,LUMO+4; HOMO-2,HOMO-1→LUMO+4,LUMO+3	1 t_1,1 t_1→2 e,5 t_2; 1 t_1,1 t_1→5 t_2,5 t_2	σ(O),π(O)→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)],[d*$_{yz}$,σ*(O)]; σ(O),σ(O)→[d*$_{yz}$,σ*(O)],[d*$_{xz}$,σ*(O)]
10 $^1A_2$	3,97 (0,000)	HOMO-2,HOMO-1→LUMO,LUMO+3; HOMO-2,HOMO→LUMO+3,LUMO+4	1 t_1,1 t_1→2 e,5 t_2; 1 t_1,1 t_1→5 t_2,5 t_2	σ(O),σ(O)→[d*$_{z^2}$,π*(O)],[d*$_{xz}$,σ*(O)]; σ(O),π(O)→[d*$_{xz}$,σ*(O)],[d*$_{yz}$,σ*(O)]
10 $^1A_1$	4,08 (0,000)	HOMO-2,HOMO→LUMO,LUMO+1; HOMO-4,HOMO→LUMO+1,LUMO+1	1 t_1,1 t_1→2 e,2 e; 4 t_2,1 t_1→2 e,2 e	σ(O),π(O)→[d*$_{z^2}$,π*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]; σ(O),π(O)→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]
11 $^1A_1$	4,07 (0,000)	HOMO-2,HOMO-2→LUMO+1,LUMO+1; HOMO-2,HOMO-2→LUMO+1,LUMO	1 t_1,1 t_1→2 e,2 e; 1 t_1,1 t_1→2 e,2 e	σ(O),σ(O)→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]; σ(O),σ(O)→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)],[d*$_{z^2}$,π*(O)]
10 $^1B_2$	4,17 (0,004)	HOMO-2,HOMO-1→LUMO+1,LUMO+1; HOMO-4,HOMO-2→LUMO+1,LUMO+1	1 t_1,1 t_1→2 e,2 e; 4 t_2,1 t_1→2 e,2 e	σ(O),σ(O)→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]; σ(O),σ(O)→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]
10 $^1B_1$	4,17 (0,004)	HOMO-2,HOMO→LUMO+1,LUMO+1; HOMO-3,HOMO-2→LUMO+1,LUMO+1	1 t_1,1 t_1→2 e,2 e; 4 t_2,1 t_1→2 e,2 e	σ(O),π(O)→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]; σ(O),σ(O)→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(O)]

7.1.2 Chromhexacarbonyl $Cr(CO)_6$

Tabelle 39: Singulett DFT/MRCI-S

Zustand O_h	Zustand C_{2v}	DFT/MRCI E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
$1\,^1A_1g$	$1\,^1A_1$	0,00			
$1\,^1E_u$	$1\,^1A_2$	4,31 (0,000)	HOMO-2→LUMO+2	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$
	$2\,^1A_2$	4,31 (0,000)	HOMO-1→LUMO; HOMO→LUMO+1	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
$1\,^1T_{2u}$	$1\,^1B_1$	4,32 (0,000)	HOMO-1→LUMO+2; HOMO-2→LUMO	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$; $[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
	$1\,^1B_2$	4,32 (0,000)	HOMO→LUMO+2; HOMO-2→LUMO+1	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$; $[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
	$2\,^1A_1$	4,32 (0,000)	HOMO-1→LUMO+1; HOMO→LUMO	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
$1\,^1A_{2u}$	$3\,^1A_2$	4,35 (0,000)	HOMO-1→LUMO; HOMO→LUMO+1	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
$1\,^1T_{1u}$	$2\,^1B_1$	4,74 (0,075)	HOMO-2→LUMO; HOMO-1→LUMO+2	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$
	$2\,^1B_2$	4,74 (0,075)	HOMO-2→LUMO+1; HOMO→LUMO+2	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$
	$3\,^1A_1$	4,74 (0,075)	HOMO-1→LUMO+1; HOMO→LUMO	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$

	$3\ ^1B_1$	4,77 (0,000)	HOMO-1→LUMO+13; HOMO-1→LUMO+14	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{z^2};\sigma^*(CO)]$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2};\sigma^*(CO)]$
$1\ ^1T_{1g}$	$3\ ^1B_2$	4,77 (0,000)	HOMO→LUMO+13; HOMO→LUMO+14	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{z^2};\sigma^*(CO)]$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2};\sigma^*(CO)]$
	$4\ ^1A_2$	4,79 (0,000)	HOMO-2→LUMO+14; HOMO-2→LUMO+14	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2};\sigma^*(CO)]$; $[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2};\sigma^*(CO)]$
$2\ ^1E_u$	$5\ ^1A_2$	4,93 (0,000)	HOMO-2→LUMO+5; HOMO→LUMO+4	$3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
	$6\ ^1A_2$	4,93 (0,000)	HOMO-1→LUMO+3; HOMO→LUMO+4	$3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
$2\ ^1A_{2u}$	$7\ ^1A_2$	4,97 (0,000)	HOMO-1→LUMO+3; HOMO→LUMO+4	$3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
	$4\ ^1B_1$	5,06 (0,000)	HOMO-1→LUMO+5; HOMO-2→LUMO+3	$3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$; $[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
$2\ ^1T_{2u}$	$4\ ^1B_2$	5,06 (0,000)	HOMO→LUMO+5; HOMO-2→LUMO+4	$3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$; $[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
	$4\ ^1A_1$	5,06 (0,000)	HOMO→LUMO+3; HOMO-1→LUMO+4	$3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
	$8\ ^1A_2$	5,08 (0,000)	HOMO-2→LUMO+13; HOMO-1→LUMO+8	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow[d^*_{z^2};\sigma^*(CO)]$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(CO)]$
$2\ ^1T_{2g}$	$5\ ^1B_2$	5,09 (0,000)	HOMO→LUMO+14; HOMO-1→LUMO+7	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2};\sigma^*(CO)]$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{xy},\sigma^*(CO)]$
	$5\ ^1B_1$	5,09 (0,000)	HOMO-1→LUMO+14; HOMO→LUMO+7	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2};\sigma^*(CO)]$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{xy},\sigma^*(CO)]$

1 ^1E_g	5 $^1A_1$	5,20 (0,000)	HOMO-1→LUMO+9; HOMO→LUMO+8	3 t_{2g}→4 t_{2g}; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{xz},π(CO)]→[d^*_{xz},π*(CO)]; [d_{yz},π(CO)]→[d^*_{yz},π*(CO)]
	6 $^1A_1$	5,20 (0,000)	HOMO-2→LUMO+7; HOMO→LUMO+8	3 t_{2g}→4 t_{2g}; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{xy},σ(CO)]→[d^*_{xy},σ*(CO)]; [d_{yz},π(CO)]→[d^*_{yz},π*(CO)]
3 $^1T_{2g}$	6 $^1B_2$	5,22 (0,000)	HOMO-2→LUMO+9; HOMO-1→LUMO+7	3 t_{2g}→4 t_{2g}; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{xy},σ(CO)]→[d^*_{xz},π*(CO)]; [d_{xz},π(CO)]→[d^*_{xy},σ*(CO)]
	6 $^1B_1$	5,22 (0,000)	HOMO-2→LUMO+8; HOMO→LUMO+7	3 t_{2g}→4 t_{2g}; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{xy},σ(CO)]→[d^*_{yz},π*(CO)]; [d_{yz},π(CO)]→[d^*_{xy},σ*(CO)]
	9 $^1A_2$	5,22 (0,000)	HOMO→LUMO+9; HOMO-1→LUMO+8	3 t_{2g}→4 t_{2g}; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{yz},π(CO)]→[d^*_{xz},π*(CO)]; [d_{xz},π(CO)]→[d^*_{yz},π*(CO)]
2 $^1T_{1g}$	10 $^1A_2$	5,62 (0,000)	HOMO-2→LUMO+13; HOMO-1→LUMO+8	3 t_{2g}→4 e_g; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{xy},σ(CO)]→[$d^*_{z^2}$;σ'(CO)]; [d_{xz},π(CO)]→[d^*_{yz},π*(CO)]
	7 $^1B_2$	5,63 (0,000)	HOMO-1→LUMO+7; HOMO-2→LUMO+9	3 t_{2g}→4 t_{2g}; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{xz},π(CO)]→[d^*_{xy},σ*(CO)]; [d_{xy},σ(CO)]→[d^*_{xz},π*(CO)]
	7 $^1B_1$	5,63 (0,000)	HOMO→LUMO+7; HOMO-2→LUMO+8	3 t_{2g}→4 t_{2g}; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{yz},π(CO)]→[d^*_{xy},σ*(CO)]; [d_{xy},σ(CO)]→[d^*_{yz},π*(CO)]
2 $^1T_{1u}$	8 $^1B_1$	5,76 (0,797)	HOMO-2→LUMO+3; HOMO-1→LUMO+5	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{xy},σ(CO)]→σ*(CO); [d_{xz},π(CO)]→π*(CO)
	8 $^1B_2$	5,76 (0,797)	HOMO-2→LUMO+4; HOMO→LUMO+5	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{xy},σ(CO)]→σ*(CO); [d_{yz},π(CO)]→π*(CO)
	7 $^1A_1$	5,76 (0,797)	HOMO-1→LUMO+4; HOMO→LUMO+3	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{xz},π(CO)]→σ*(CO); [d_{yz},π(CO)]→σ*(CO)
	9 $^1B_1$	6,45 (0,000)	HOMO-1→LUMO+6	3 t_{2g}→2 a_{1g}	[d_{xz},π(CO)]→Ry-s
	9 $^1B_2$	6,45 (0,000)	HOMO→LUMO+6	3 t_{2g}→2 a_{1g}	[d_{yz},π(CO)]→Ry-s

	8 $^1A_1$	6,48 (0,000)	HOMO-2→LUMO+12; HOMO→LUMO+11	3 t_{2g}→5 t_{2g}; 3 t_{2g}→5 t_{2g}	[d_{xy},σ(CO)]→σ*(CO); [d_{yz},π(CO)]→π*(CO)
3 $^1T_{1g}$	10 $^1B_1$	6,64 (0,000)	HOMO→LUMO+12	3 t_{2g}→5 t_{2g}	[d_{yz},π(CO)]→σ*(CO)
	10 $^1B_2$	6,64 (0,000)	HOMO-1→LUMO+12	3 t_{2g}→5 t_{2g}	[d_{xz},π(CO)]→σ*(CO)
	9 $^1A_1$	6,76 (0,000)	HOMO-2→LUMO+12; HOMO-1→LUMO+10	3 t_{2g}→5 t_{2g}; 3 t_{2g}→5 t_{2u}	[d_{xy},σ(CO)]→σ*(CO); [d_{xz},π(CO)]→π*(CO)
2 ^1E_g	10 $^1A_1$	6,76 (0,000)	HOMO→LUMO+11; HOMO-1→LUMO+10	3 t_{2g}→5 t_{2g}; 3 t_{2g}→5 t_{2u}	[d_{yz},π(CO)]→π*(CO); [d_{xz},π(CO)]→π*(CO)
2 $^1A_{1g}$	11 $^1A_1$	6,80 (0,000)	HOMO-1,HOMO→LUMO+8,LUMO+9; HOMO-2,HOMO→LUMO+9,LUMO+8	3 t_{2g},3 t_{2g}→4 t_{2g},4 t_{2g}; 3 t_{2g},3 t_{2g}→4 t_{2g},4 t_{2g}	[d_{xz},π(CO)],[d_{yz},π(CO)]→[d^*_{yz},π*(CO)],[d^*_{xz},π*(CO)]; [d_{xy},σ(CO)],[d_{yz},π(CO)]→[d^*_{xz},π*(CO)],[d^*_{yz},π*(CO)]

Tabelle 40: Triplett:DFT/MRCI-S

Zustand O_h	Zustand C_{2v}	DFT/MRCI E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
$1\,^3A_{1g}$	$1\,^3A_1$	4,27	HOMO-1→LUMO+9; HOMO→LUMO+8	$3\,t_{2g}\rightarrow 4\,t_{2g}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 4\,t_{2g}$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{xz},\pi^*(CO)]$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(CO)]$
$1\,^3A_{2u}$	$1\,^3A_2$	4,42	HOMO-2→LUMO+2; HOMO→LUMO+1	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
$1\,^3T_{1u}$	$1\,^3B_1$	4,43	HOMO-1→LUMO+2; HOMO-2→LUMO	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$; $[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
	$1\,^3B_2$	4,43	HOMO→LUMO+2; HOMO-2→LUMO+1	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$; $[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
	$2\,^3A_1$	4,43	HOMO→LUMO; HOMO-1→LUMO+9	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 4\,t_{2g}$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{xz},\pi^*(CO)]$
$1\,^3E_u$	$2\,^3A_2$	4,44	HOMO-2→LUMO+2; HOMO→LUMO+1	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
	$3\,^3A_2$	4,44	HOMO-1→LUMO; HOMO→LUMO+1	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
$1\,^3T_{2u}$	$2\,^3B_1$	4,45	HOMO-2→LUMO; HOMO-1→LUMO+2	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$
	$2\,^3B_2$	4,45	HOMO-2→LUMO+1; HOMO→LUMO+2	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$
	$3\,^3A_1$	4,45	HOMO-1→LUMO+1; HOMO→LUMO	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$

	$3\ ^3B_1$	4,57	HOMO-1→LUMO+13; HOMO-1→LUMO+14	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{z^2};\sigma^*(CO)]$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2};\sigma^*(CO)]$
$1\ ^3T_{1g}$	$3\ ^3B_2$	4,57	HOMO→LUMO+13; HOMO→LUMO+14	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{z^2};\sigma^*(CO)]$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2};\sigma^*(CO)]$
	$4\ ^3A_2$	4,58	HOMO-2→LUMO+14; HOMO-2→LUMO+14	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2};\sigma^*(CO)]$; $[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2};\sigma^*(CO)]$
	$4\ ^3A_1$	4,66	HOMO→LUMO+8; HOMO-1→LUMO+9	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(CO)]$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{xz},\pi^*(CO)]$
$1\ ^3E_g$					
	$5\ ^3A_1$	4,66	HOMO-2→LUMO+7; HOMO-1→LUMO+9	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow[d^*_{xy},\sigma^*(CO)]$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{xz},\pi^*(CO)]$
	$5\ ^3A_2$	4,85	HOMO-2→LUMO+13; HOMO-2→LUMO+14	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow[d^*_{z^2};\sigma^*(CO)]$; $[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2};\sigma^*(CO)]$
$1\ ^3T_{2g}$	$4\ ^3B_1$	4,85	HOMO-1→LUMO+14; HOMO-1→LUMO+14	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2};\sigma^*(CO)]$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2};\sigma^*(CO)]$
	$4\ ^3B_2$	4,85	HOMO→LUMO+14; HOMO→LUMO+14	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2};\sigma^*(CO)]$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2};\sigma^*(CO)]$
	$6\ ^3A_2$	4,98	HOMO→LUMO+9; HOMO-1→LUMO+8	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{xz},\pi^*(CO)]$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(CO)]$
$2\ ^3T_{1g}$	$5\ ^3B_2$	4,99	HOMO-2→LUMO+9; HOMO-1→LUMO+7	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow[d^*_{xz},\pi^*(CO)]$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{xy},\sigma^*(CO)]$
	$5\ ^3B_1$	4,99	HOMO-2→LUMO+8; HOMO→LUMO+7	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(CO)]$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{xy},\sigma^*(CO)]$

2 $^3A_{1u}$	7 $^3A_2$	5,04	HOMO-2→LUMO+5; HOMO→LUMO+4	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{xy},σ(CO)]→π*(CO); [d_{yz},π(CO)]→σ*(CO)
2 ^3E_u	8 $^3A_2$	5,05	HOMO-1→LUMO+3; HOMO→LUMO+4	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{xz},π(CO)]→σ*(CO); [d_{yz},π(CO)]→σ*(CO)
	9 $^3A_2$	5,09	HOMO-1→LUMO+3; HOMO→LUMO+4	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{xz},π(CO)]→σ*(CO); [d_{yz},π(CO)]→σ*(CO)
2 $^3T_{2g}$	6 $^3B_1$	5,17	HOMO→LUMO+7; HOMO-2→LUMO+8	3 t_{2g}→4 t_{2g}; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{yz},π(CO)]→[d^*_{xy},σ*(CO)]; [d_{xy},σ(CO)]→[d^*_{yz},π*(CO)]
	6 $^3B_2$	5,17	HOMO-1→LUMO+7; HOMO-2→LUMO+9	3 t_{2g}→4 t_{2g}; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{xz},π(CO)]→[d^*_{xy},σ*(CO)]; [d_{xy},σ(CO)]→[d^*_{xz},π*(CO)]
	10 $^3A_2$	5,17	HOMO→LUMO+9; HOMO-1→LUMO+8	3 t_{2g}→4 t_{2g}; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{yz},π(CO)]→[d^*_{xz},π*(CO)]; [d_{xz},π(CO)]→[d^*_{yz},π*(CO)]
2 $^3T_{1u}$	7 $^3B_1$	5,18	HOMO-1→LUMO+5; HOMO-2→LUMO+3	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{xz},π(CO)]→π*(CO); [d_{xy},σ(CO)]→σ*(CO)
	7 $^3B_2$	5,18	HOMO→LUMO+5; HOMO-2→LUMO+4	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{yz},π(CO)]→π*(CO); [d_{xy},σ(CO)]→σ*(CO)
	6 $^3A_1$	5,18	HOMO-1→LUMO+4; HOMO→LUMO+3	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{xz},π(CO)]→σ*(CO); [d_{yz},π(CO)]→σ*(CO)

	8 $^3B_1$	5,19	HOMO-2→LUMO+3; HOMO-1→LUMO+5	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{xy},σ(CO)]→σ*(CO); [d_{xz},π(CO)]→π*(CO)
2 $^3T_{2u}$	8 $^3B_2$	5,19	HOMO-2→LUMO+4; HOMO→LUMO+5	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{xy},σ(CO)]→σ*(CO); [d_{yz},π(CO)]→π*(CO)
	7 $^3A_1$	5,20	HOMO→LUMO+3; HOMO-1→LUMO+4	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{yz},π(CO)]→σ*(CO); [d_{xz},π(CO)]→σ*(CO)
2 ^3E_g	8 $^3A_1$	6,49	HOMO-2→LUMO+12; HOMO→LUMO+11	3 t_{2g}→5 t_{2g}; 3 t_{2g}→5 t_{2g}	[d_{xy},σ(CO)]→σ*(CO); [d_{yz},π(CO)]→π*(CO)
	9 $^3A_1$	6,49	HOMO-1→LUMO+10; HOMO→LUMO+11	3 t_{2g}→5 t_{2g}; 3 t_{2g}→5 t_{2g}	[d_{xz},π(CO)]→π*(CO); [d_{yz},π(CO)]→π*(CO)
	9 $^3B_2$	6,52	HOMO→LUMO+6	3 t_{2g}→2 a_{1g}	[d_{yz},π(CO)]→Ry-s
	9 $^3B_1$	6,52	HOMO-1→LUMO+6	3 t_{2g}→2 a_{1g}	[d_{xz},π(CO)]→Ry-s
3 $^3T_{1g}$	10 $^3A_1$	6,54	HOMO-1→LUMO+10; HOMO→LUMO+11	3 t_{2g}→5 t_{2g}; 3 t_{2g}→5 t_{2g}	[d_{xz},π(CO)]→π*(CO); [d_{yz},π(CO)]→π*(CO)
	10 $^3B_2$	6,71	HOMO-1→LUMO+12; HOMO-2→LUMO+10	3 t_{2g}→5 t_{2g}; 3 t_{2g}→5 t_{2g}	[d_{xz},π(CO)]→σ*(CO); [d_{xy},σ(CO)]→π*(CO)
	10 $^3B_1$	6,71	HOMO→LUMO+12; HOMO-2→LUMO+11	3 t_{2g}→5 t_{2g}; 3 t_{2g}→5 t_{2g}	[d_{yz},π(CO)]→σ*(CO); [d_{xy},σ(CO)]→π*(CO)

Tabelle 41: Singulett DFT/MRCI-R

Zustand O_h	Zustand C_{2v}	DFT/MRCI E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
$1\,^1A_{1g}$	$1\,^1A_1$	0,00			
$1\,^1E_u$	$1\,^1A_2$	4,23 (0,000)	HOMO-2→LUMO+2; HOMO-2→LUMO+2	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$; $[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$
	$2\,^1A_2$	4,23 (0,000)	HOMO-1→LUMO; HOMO→LUMO+1	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
$1\,^1T_{2u}$	$1\,^1B_1$	4,23 (0,000)	HOMO-1→LUMO+2; HOMO-2→LUMO	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$; $[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
	$1\,^1B_2$	4,23 (0,000)	HOMO→LUMO+2; HOMO-2→LUMO+1	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$; $[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
	$2\,^1A_1$	4,23 (0,000)	HOMO→LUMO; HOMO-1→LUMO+1	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
$1\,^1A_{2u}$	$3\,^1A_2$	4,26 (0,000)	HOMO-1→LUMO; HOMO→LUMO+1	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
$1\,^1T_{1u}$	$2\,^1B_1$	4,59 (0,083)	HOMO-2→LUMO; HOMO-1→LUMO+2	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$
	$2\,^1B_2$	4,59 (0,083)	HOMO-2→LUMO+1; HOMO→LUMO+2	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$
	$3\,^1A_1$	4,59 (0,083)	HOMO→LUMO; HOMO-1→LUMO+1	$3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$; $3\,t_{2g}\rightarrow 7\,t_{1u}$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$

	$3\ ^1B_1$	4,81 (0,000)	HOMO-1→LUMO+13; HOMO-1→LUMO+13	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{z^2};\sigma^*(CO)]$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{z^2};\sigma^*(CO)]$
$1\ ^1T_{1g}$	$3\ ^1B_2$	4,81 (0,000)	HOMO→LUMO+13; HOMO→LUMO+14	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{z^2};\sigma^*(CO)]$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2};\sigma^*(CO)]$
	$4\ ^1A_2$	4,83 (0,000)	HOMO-2→LUMO+14; HOMO-2→LUMO+14	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2};\sigma^*(CO)]$; $[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2};\sigma^*(CO)]$
$2\ ^1E_u$	$5\ ^1A_2$	4,84 (0,000)	HOMO-2→LUMO+5; HOMO→LUMO+4	$3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
	$6\ ^1A_2$	4,84 (0,000)	HOMO-1→LUMO+3; HOMO→LUMO+4	$3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
$2\ ^1A_{2u}$	$7\ ^1A_2$	4,88 (0,000)	HOMO-1→LUMO+3; HOMO→LUMO+4	$3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
	$4\ ^1B_1$	4,93 (0,000)	HOMO-1→LUMO+5; HOMO-2→LUMO+3	$3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$; $[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
$2\ ^1T_{2u}$	$4\ ^1B_2$	4,93 (0,000)	HOMO→LUMO+5; HOMO-2→LUMO+4	$3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$; $[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
	$4\ ^1A_1$	4,93 (0,000)	HOMO→LUMO+3; HOMO-1→LUMO+4	$3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 8\ t_{1u}$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
	$8\ ^1A_2$	5,02 (0,000)	HOMO-2→LUMO+13; HOMO-1→LUMO+8	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow[d^*_{z^2};\sigma^*(CO)]$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(CO)]$
$2\ ^1T_{2g}$	$5\ ^1B_2$	5,03 (0,000)	HOMO-1→LUMO+7; HOMO-2→LUMO+9	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{xy},\sigma^*(CO)]$; $[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow[d^*_{xz},\pi^*(CO)]$
	$5\ ^1B_1$	5,03 (0,000)	HOMO→LUMO+7; HOMO-2→LUMO+8	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{xy},\sigma^*(CO)]$; $[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(CO)]$

1 ^1E_g	5 $^1A_1$	5,03 (0,000)	HOMO-2→LUMO+7; HOMO-1→LUMO+9	3 t_{2g}→4 t_{2g}; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{xy},σ(CO)]→[d^*_{xy},σ*(CO)]; [d_{xz},π(CO)]→[d^*_{xz},π*(CO)]
	6 $^1A_1$	5,03 (0,000)	HOMO→LUMO+8; HOMO-1→LUMO+9	3 t_{2g}→4 t_{2g}; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{yz},π(CO)]→[d^*_{yz},π*(CO)]; [d_{xz},π(CO)]→[d^*_{xz},π*(CO)]
3 $^1T_{2g}$	6 $^1B_2$	5,11 (0,000)	HOMO-2→LUMO+9; HOMO-1→LUMO+7	3 t_{2g}→4 t_{2g}; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{xy},σ(CO)]→[d^*_{xz},π*(CO)]; [d_{xz},π(CO)]→[d^*_{xy},σ*(CO)]
	6 $^1B_1$	5,11 (0,000)	HOMO-2→LUMO+8; HOMO→LUMO+7	3 t_{2g}→4 t_{2g}; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{xy},σ(CO)]→[d^*_{yz},π*(CO)]; [d_{yz},π(CO)]→[d^*_{xy},σ*(CO)]
	9 $^1A_2$	5,12 (0,000)	HOMO→LUMO+9; HOMO-1→LUMO+8	3 t_{2g}→4 t_{2g}; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{yz},π(CO)]→[d^*_{xz},π*(CO)]; [d_{xz},π(CO)]→[d^*_{yz},π*(CO)]
2 $^1T_{1g}$	10 $^1A_2$	5,52 (0,000)	HOMO-2→LUMO+13; HOMO-1→LUMO+8	3 t_{2g}→4 e_g; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{xy},σ(CO)]→[$d^*_{z^2}$;σ*(CO)]; [d_{xz},π(CO)]→[d^*_{yz},π*(CO)]
	7 $^1B_2$	5,53 (0,000)	HOMO→LUMO+14; HOMO-1→LUMO+7	3 t_{2g}→4 e_g; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{yz},π(CO)]→[$d^*_{x^2-y^2}$;σ*(CO)]; [d_{xz},π(CO)]→[d^*_{xy},σ*(CO)]
	7 $^1B_1$	5,53 (0,000)	HOMO-1→LUMO+14; HOMO→LUMO+7	3 t_{2g}→4 e_g; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{xz},π(CO)]→[$d^*_{x^2-y^2}$;σ*(CO)]; [d_{yz},π(CO)]→[d^*_{xy},σ*(CO)]
2 $^1T_{1u}$	7 $^1A_1$	5,54 (0,756)	HOMO-1→LUMO+4; HOMO→LUMO+3	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{xz},π(CO)]→σ*(CO); [d_{yz},π(CO)]→σ*(CO)
	8 $^1B_1$	5,54 (0,756)	HOMO-2→LUMO+3; HOMO-1→LUMO+5	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{xy},σ(CO)]→σ*(CO); [d_{xz},π(CO)]→π*(CO)
	8 $^1B_2$	5,54 (0,756)	HOMO-2→LUMO+4; HOMO→LUMO+5	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{xy},σ(CO)]→σ*(CO); [d_{yz},π(CO)]→π*(CO)
	9 $^1B_1$	6,32 (0,000)	HOMO-1→LUMO+6	3 t_{2g}→2 a_{1g}	[d_{xz},π(CO)]→Ry-s
	9 $^1B_2$	6,32 (0,000)	HOMO→LUMO+6	3 t_{2g}→2 a_{1g}	[d_{yz},π(CO)]→Ry-s

$3\ ^1T_{1g}$	$8\ ^1A_1$	6,34 (0,000)	HOMO-2→LUMO+12; HOMO→LUMO+11	$3\ t_{2g}\rightarrow 5\ t_{2g}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 5\ t_{2g}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$
	$10\ ^1B_1$	6,47 (0,000)	HOMO→LUMO+12	$3\ t_{2g}\rightarrow 5\ t_{2g}$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
	$10\ ^1B_2$	6,48 (0,000)	HOMO-2→LUMO+10	$3\ t_{2g}\rightarrow 5\ t_{2g}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$
$2\ ^1E_g$	$9\ ^1A_1$	6,47 (0,000)	HOMO-2→LUMO+12; HOMO-1→LUMO+10	$3\ t_{2g}\rightarrow 5\ t_{2g}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 5\ t_{2g}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$
	$10\ ^1A_1$	6,47 (0,000)	HOMO→LUMO+11; HOMO-1→LUMO+10	$3\ t_{2g}\rightarrow 5\ t_{2g}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 5\ t_{2g}$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$
	$11\ ^1A_1$	7,65 (0,000)	HOMO→LUMO+8; HOMO-1→LUMO+9	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(CO)]$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{xz},\pi^*(CO)]$

Tabelle 42: Triplett DFT/MRCI-R

Zustand O_h	Zustand C_{2v}	DFT/MRCI E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
$1\ ^3A_{1g}$	$1\ ^3A_1$	3,91	HOMO→LUMO+8; HOMO-1→LUMO+9	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(CO)]$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{xz},\pi^*(CO)]$
$1\ ^3T_{1u}$	$2\ ^3A_1$	4,16	HOMO→LUMO; HOMO-1→LUMO+1	$3\ t_{2g}\rightarrow 7\ t_{1u}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 7\ t_{1u}$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
	$1\ ^3B_1$	4,16	HOMO-1→LUMO+2; HOMO-2→LUMO	$3\ t_{2g}\rightarrow 7\ t_{1u}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 7\ t_{1u}$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$; $[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
	$1\ ^3B_2$	4,16	HOMO→LUMO+2; HOMO-2→LUMO+1	$3\ t_{2g}\rightarrow 7\ t_{1u}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 7\ t_{1u}$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$; $[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
$1\ ^3A_{2u}$	$1\ ^3A_2$	4,16	HOMO-2→LUMO+2; HOMO→LUMO+1	$3\ t_{2g}\rightarrow 7\ t_{1u}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 7\ t_{1u}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$

	$3\ ^3A_1$	4,17	HOMO-1→LUMO+1; HOMO→LUMO	$3\ t_{2g}\rightarrow 7\ t_{1u}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 7\ t_{1u}$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
$1\ ^3T_{2u}$	$2\ ^3B_1$	4,17	HOMO-2→LUMO; HOMO-1→LUMO+2	$3\ t_{2g}\rightarrow 7\ t_{1u}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 7\ t_{1u}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$
	$2\ ^3B_2$	4,17	HOMO-2→LUMO+1; HOMO→LUMO+2	$3\ t_{2g}\rightarrow 7\ t_{1u}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 7\ t_{1u}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$
	$2\ ^3A_2$	4,19	HOMO→LUMO+1; HOMO-1→LUMO	$3\ t_{2g}\rightarrow 7\ t_{1u}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 7\ t_{1u}$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
$1\ ^3E_u$					
	$3\ ^3A_2$	4,19	HOMO-2→LUMO+2; HOMO-1→LUMO	$3\ t_{2g}\rightarrow 7\ t_{1u}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 7\ t_{1u}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow\pi^*(CO)$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow\sigma^*(CO)$
	$4\ ^3A_1$	4,26	HOMO→LUMO+8; HOMO-1→LUMO+9	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(CO)]$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{xz},\pi^*(CO)]$
$1\ ^3E_g$					
	$5\ ^3A_1$	4,26	HOMO-2→LUMO+7; HOMO-1→LUMO+9	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ t_{2g}$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow[d^*_{xy},\sigma^*(CO)]$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{xz},\pi^*(CO)]$
	$3\ ^3B_1$	4,49	HOMO-1→LUMO+13; HOMO-1→LUMO+14	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$	$[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{z^2};\sigma^*(CO)]$; $[d_{xz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2};\sigma^*(CO)]$
$1\ ^3T_{1g}$	$3\ ^3B_2$	4,49	HOMO→LUMO+13; HOMO→LUMO+14	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$	$[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{z^2};\sigma^*(CO)]$; $[d_{yz},\pi(CO)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2};\sigma^*(CO)]$
	$4\ ^3A_2$	4,50	HOMO-2→LUMO+14; HOMO-2→LUMO+14	$3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $3\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$	$[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2};\sigma^*(CO)]$; $[d_{xy},\sigma(CO)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2};\sigma^*(CO)]$

	5 $^3A_2$	4,70	HOMO-2→LUMO+13; HOMO-1→LUMO+8	3 t_{2g}→4 e_g; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{xy},σ(CO)]→[$d^*_{z^2}$;σ*(CO)]; [d_{xz},π(CO)]→[d^*_{yz},π*(CO)]
2 $^3T_{1g}$	4 $^3B_1$	4,70	HOMO→LUMO+7; HOMO-2→LUMO+8	3 t_{2g}→4 t_{2g}; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{yz},π(CO)]→[d^*_{xy},σ*(CO)]; [d_{xy},σ(CO)]→[d^*_{yz},π*(CO)]
	4 $^3B_2$	4,70	HOMO-1→LUMO+7; HOMO-2→LUMO+9	3 t_{2g}→4 t_{2g}; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{xz},π(CO)]→[d^*_{xy},σ*(CO)]; [d_{xy},σ(CO)]→[d^*_{xz},π*(CO)]
2 $^3A_{1u}$	6 $^3A_2$	4,81	HOMO-2→LUMO+5; HOMO→LUMO+4	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{xy},σ(CO)]→π*(CO); [d_{yz},π(CO)]→σ*(CO)
2 ^3E_u	7 $^3A_2$	4,81	HOMO-1→LUMO+3; HOMO→LUMO+4	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{xz},π(CO)]→σ*(CO); [d_{yz},π(CO)]→σ*(CO)
	9 $^3A_2$	4,85	HOMO-1→LUMO+3; HOMO→LUMO+4	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{xz},π(CO)]→σ*(CO); [d_{yz},π(CO)]→σ*(CO)
	8 $^3A_2$	4,81	HOMO-2→LUMO+13; HOMO→LUMO+9	3 t_{2g}→4 e_g; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{xy},σ(CO)]→[$d^*_{z^2}$;σ*(CO)]; [d_{yz},π(CO)]→[d^*_{xz},π*(CO)]
1 $^3T_{2g}$	5 $^3B_2$	4,82	HOMO→LUMO+14; HOMO-2→LUMO+9	3 t_{2g}→4 e_g; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{yz},π(CO)]→[$d^*_{x^2-y^2}$;σ*(CO)]; [d_{xy},σ(CO)]→[d^*_{xz},π*(CO)]
	5 $^3B_1$	4,82	HOMO-1→LUMO+14; HOMO-2→LUMO+8	3 t_{2g}→4 e_g; 3 t_{2g}→4 t_{2g}	[d_{xz},π(CO)]→[$d^*_{x^2-y^2}$;σ*(CO)]; [d_{xy},σ(CO)]→[d^*_{yz},π*(CO)]
	6 $^3B_1$	4,88	HOMO-1→LUMO+5; HOMO-2→LUMO+3	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{xz},π(CO)]→π*(CO); [d_{xy},σ(CO)]→σ*(CO)
2 $^3T_{1u}$	6 $^3B_2$	4,88	HOMO→LUMO+5; HOMO-2→LUMO+4	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{yz},π(CO)]→π*(CO); [d_{xy},σ(CO)]→σ*(CO)
	6 $^3A_1$	4,88	HOMO-1→LUMO+4; HOMO→LUMO+3	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{xz},π(CO)]→σ*(CO); [d_{yz},π(CO)]→σ*(CO)

	7 $^3B_1$	4,89	HOMO-2→LUMO+3; HOMO-1→LUMO+5	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{xy},σ(CO)]→σ*(CO); [d_{xz},π(CO)]→π*(CO)
2 $^3T_{2u}$	7 $^3B_2$	4,89	HOMO-2→LUMO+4; HOMO→LUMO+5	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{xy},σ(CO)]→σ*(CO); [d_{yz},π(CO)]→π*(CO)
	7 $^3A_1$	4,89	HOMO→LUMO+3; HOMO-1→LUMO+4	3 t_{2g}→8 t_{1u}; 3 t_{2g}→8 t_{1u}	[d_{yz},π(CO)]→σ*(CO); [d_{xz},π(CO)]→σ*(CO)
	8 $^3B_1$	4,94	HOMO→LUMO+7; HOMO-2→LUMO+8	3 t_2g→4 t_2g; 3 t_2g→4 t_2g	[dyz,π(CO)]→[d*xy,σ*(CO)]; [dxy,σ(CO)]→[d*yz,π*(CO)]
2 ^3T_2g	8 $^3B_2$	4,94	HOMO-1→LUMO+7; HOMO-2→LUMO+9	3 t_2g→4 t_2g; 3 t_2g→4 t_2g	[dxz,π(CO)]→[d*xy,σ*(CO)]; [dxy,σ(CO)]→[d*xz,π*(CO)]
	10 $^3A_2$	4,95	HOMO→LUMO+9; HOMO-1→LUMO+8	3 t_2g→4 t_2g; 3 t_2g→4 t_2g	[dyz,π(CO)]→[d*xz,π*(CO)]; [dxz,π(CO)]→[d*yz,π*(CO)]
	8 $^3A_1$	6,22	HOMO-2→LUMO+12; HOMO-1→LUMO+10	3 t_2g→5 t_2g; 3 t_2g→5 t_2g	[dxy,σ(CO)]→σ*(CO); [dxz,π(CO)]→π*(CO)
2 ^3Eg	9 $^3A_1$	6,22	HOMO→LUMO+11; HOMO-1→LUMO+10	3 t_2g→5 t_2g; 3 t_2g→5 t_2g	[dyz,π(CO)]→π*(CO); [dxz,π(CO)]→π*(CO)
	9 $^3B_2$	6,25	HOMO→LUMO+6	3 t_2g→2 a_1g	[dyz,π(CO)]→Ry-s
	9 $^3B_1$	6,25	HOMO-1→LUMO+6	3 t_2g→2 a_1g	[dxz,π(CO)]→Ry-s
	10 $^3A_1$	6,27	HOMO→LUMO+11; HOMO-1→LUMO+10	3 t_2g→5 t_2g; 3 t_2g→5 t_2g	[dyz,π(CO)]→π*(CO); [dxz,π(CO)]→π*(CO)
3 ^3T_1g	10 $^3B_2$	6,39	HOMO-1→LUMO+12; HOMO-2→LUMO+10	3 t_2g→5 t_2g; 3 t_2g→5 t_2g	[dxz,π(CO)]→σ*(CO); [dxy,σ(CO)]→π*(CO)
	10 $^3B_1$	6,39	HOMO→LUMO+12; HOMO-2→LUMO+11	3 t_2g→5 t_2g; 3 t_2g→5 t_2g	[dyz,π(CO)]→σ*(CO); [dxy,σ(CO)]→π*(CO)

7.1.3 Hexacyanidoferrat(II) $[Fe(CN)_6]^{4-}$

Tabelle 43: Singulett DFT/MRCI-S

Zustand O_h	Zustand C_{2v}	DFT/MRCI E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
$1\ ^1A_{1g}$	$1\ ^1A_1$	0,00			
$1\ ^1T_{1g}$	$1\ ^1B_2$	3,19 (0,000)	HOMO-2→LUMO+16; HOMO-2→LUMO+8	$4\ t_{2g}\rightarrow 5\ e_g$; $4\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$	$[d_{xy},\sigma(CN)]\rightarrow Ry\text{-}d_{z^2}$; $[d_{xy},\sigma(CN)]\rightarrow Ry\text{-}d_{z^2}$
	$1\ ^1B_1$	3,21 (0,000)	HOMO→LUMO+16; HOMO→LUMO+8	$4\ t_{2g}\rightarrow 5\ e_g$; $4\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$	$[d_{xz},\pi(CN)]\rightarrow Ry\text{-}d_{z^2}$; $[d_{xz},\pi(CN)]\rightarrow Ry\text{-}d_{z^2}$
	$1\ ^1A_2$	3,22 (0,000)	HOMO-1→LUMO+15; HOMO-1→LUMO+7	$4\ t_{2g}\rightarrow 5\ e_g$; $4\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$	$[d_{yz},\pi(CN)]\rightarrow Ry\text{-}d_{x^2-y^2}$; $[d_{yz},\pi(CN)]\rightarrow Ry\text{-}d_{x^2-y^2}$
$1\ ^1T_{2g}$	$2\ ^1B_1$	3,36 (0,000)	HOMO→LUMO	$4\ t_{2g}\rightarrow 5\ a_{1g}$	$[d_{xz},\pi(CN)]\rightarrow Ry\text{-}s$
	$2\ ^1B_2$	3,36 (0,000)	HOMO-2→LUMO	$4\ t_{2g}\rightarrow 5\ a_{1g}$	$[d_{xy},\sigma(CN)]\rightarrow Ry\text{-}s$
	$2\ ^1A_2$	3,37 (0,000)	HOMO-1→LUMO	$4\ t_{2g}\rightarrow 5\ a_{1g}$	$[d_{yz},\pi(CN)]\rightarrow Ry\text{-}s$
$2\ ^1T_{2g}$	$3\ ^1A_2$	3,93 (0,000)	HOMO-1→LUMO+8; HOMO-1→LUMO+16	$4\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $4\ t_{2g}\rightarrow 5\ e_g$	$[d_{yz},\pi(CN)]\rightarrow Ry\text{-}d_{z^2}$; $[d_{yz},\pi(CN)]\rightarrow Ry\text{-}d_{z^2}$
	$3\ ^1B_1$	3,94 (0,000)	HOMO→LUMO+7; HOMO→LUMO+15	$4\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $4\ t_{2g}\rightarrow 5\ e_g$	$[d_{xz},\pi(CN)]\rightarrow Ry\text{-}d_{x^2-y^2}$; $[d_{xz},\pi(CN)]\rightarrow Ry\text{-}d_{x^2-y^2}$
	$3\ ^1B_2$	3,96 (0,000)	HOMO-2→LUMO+7; HOMO-2→LUMO+15	$4\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $4\ t_{2g}\rightarrow 5\ e_g$	$[d_{xy},\sigma(CN)]\rightarrow Ry\text{-}d_{x^2-y^2}$; $[d_{xy},\sigma(CN)]\rightarrow Ry\text{-}d_{x^2-y^2}$

1 ^1E_g	2 $^1A_1$	4,76 (0,000)	HOMO-2→LUMO+4; HOMO→LUMO+6	4 t_{2g}→5 t_{2g}; 4 t_{2g}→5 t_{2g}	[d_{xy},σ(CN)]→[d^*_{xy},σ*(CN)]; [d_{xz},π(CN)]→[d^*_{xz},π*(CN)]
	3 $^1A_1$	4,76 (0,000)	HOMO-1→LUMO+5; HOMO→LUMO+6	4 t_{2g}→5 t_{2g}; 4 t_{2g}→5 t_{2g}	[d_{yz},π(CN)]→[d^*_{yz},π*(CN)]; [d_{xz},π(CN)]→[d^*_{xz},π*(CN)]
3 $^1T_{2g}$	4 $^1B_2$	4,96 (0,000)	HOMO→LUMO+5; HOMO-1→LUMO+6	4 t_{2g}→5 t_{2g}; 4 t_{2g}→5 t_{2g}	[d_{xz},π(CN)]→[d^*_{yz},π*(CN)]; [d_{yz},π(CN)]→[d^*_{xz},π*(CN)]
	4 $^1B_1$	4,96 (0,000)	HOMO-2→LUMO+5; HOMO-1→LUMO+4	4 t_{2g}→5 t_{2g}; 4 t_{2g}→5 t_{2g}	[d_{xy},σ(CN)]→[d^*_{yz},π*(CN)]; [d_{yz},π(CN)]→[d^*_{xy},σ*(CN)]
	4 $^1A_2$	4,96 (0,000)	HOMO→LUMO+4; HOMO-2→LUMO+6	4 t_{2g}→5 t_{2g}; 4 t_{2g}→5 t_{2g}	[d_{xz},π(CN)]→[d^*_{xy},σ*(CN)]; [d_{xy},σ(CN)]→[d^*_{xz},π*(CN)]
2 $^1T_{1g}$	5 $^1B_2$	5,07 (0,000)	HOMO-1→LUMO+6; HOMO→LUMO+5	4 t_{2g}→5 t_{2g}; 4 t_{2g}→5 t_{2g}	[d_{yz},π(CN)]→[d^*_{xz},π*(CN)]; [d_{xz},π(CN)]→[d^*_{yz},π*(CN)]
	5 $^1B_1$	5,07 (0,000)	HOMO-1→LUMO+4; HOMO-2→LUMO+5	4 t_{2g}→5 t_{2g}; 4 t_{2g}→5 t_{2g}	[d_{yz},π(CN)]→[d^*_{xy},σ*(CN)]; [d_{xy},σ(CN)]→[d^*_{yz},π*(CN)]
	5 $^1A_2$	5,07 (0,000)	HOMO-2→LUMO+6; HOMO→LUMO+4	4 t_{2g}→5 t_{2g}; 4 t_{2g}→5 t_{2g}	[d_{xy},σ(CN)]→[d^*_{xz},π*(CN)]; [d_{xz},π(CN)]→[d^*_{xy},σ*(CN)]
1 $^1A_{2u}$	6 $^1A_2$	5,34 (0,000)	HOMO→LUMO+9; HOMO→LUMO+1	4 t_{2g}→7 t_{1u}; 4 t_{2g}→6 t_{1u}	[d_{xz},π(CN)]→σ*(CN); [d_{xz},π(CN)]→Ry-py
1 ^1E_u	7 $^1A_2$	5,34 (0,000)	HOMO-2→LUMO+10; HOMO-2→LUMO+3	4 t_{2g}→7 t_{1u}; 4 t_{2g}→6 t_{1u}	[d_{xy},σ(CN)]→π*(CN); [d_{xy},σ(CN)]→Ry-pz
	8 $^1A_2$	5,34 (0,000)	HOMO-1→LUMO+11; HOMO-1→LUMO+2	4 t_{2g}→7 t_{1u}; 4 t_{2g}→6 t_{1u}	[d_{yz},π(CN)]→σ*(CN); [d_{yz},π(CN)]→Ry-px

	6 $^1B_1$	5,37 (0,000)	HOMO→LUMO+11; HOMO→LUMO+2	4 t_{2g}→7 t_{1u}; 4 t_{2g}→6 t_{1u}	[d_{xz},π(CN)]→σ*(CN); [d_{xz},π(CN)]→Ry-px
1 $^1T_{2u}$	6 $^1B_2$	5,37 (0,000)	HOMO-2→LUMO+11; HOMO-2→LUMO+2	4 t_{2g}→7 t_{1u}; 4 t_{2g}→6 t_{1u}	[d_{xy},σ(CN)]→σ*(CN); [d_{xy},σ(CN)]→Ry-px
	4 $^1A_1$	5,37 (0,000)	HOMO→LUMO+10; HOMO-2→LUMO+9	4 t_{2g}→7 t_{1u}; 4 t_{2g}→7 t_{1u}	[d_{xz},π(CN)]→π*(CN); [d_{xy},σ(CN)]→σ*(CN)
	7 $^1B_1$	5,41 (0,054)	HOMO-1→LUMO+1; HOMO-1→LUMO+9	4 t_2g→6 t_1u; 4 t_2g→7 t_1u	[dyz,π(CN)]→Ry-py; [dyz,π(CN)]→σ*(CN)
1 ^1T_1u	7 $^1B_2$	5,41 (0,054)	HOMO-1→LUMO+3; HOMO-1→LUMO+10	4 t_2g→6 t_1u; 4 t_2g→7 t_1u	[dyz,π(CN)]→Ry-pz; [dyz,π(CN)]→π*(CN)
	5 $^1A_1$	5,42 (0,055)	HOMO-2→LUMO+1; HOMO→LUMO+3	4 t_2g→6 t_1u; 4 t_2g→6 t_1u	[dxy,σ(CN)]→Ry-py; [dxz,π(CN)]→Ry-pz
2 ^1A_2g	6 $^1A_1$	5,74 (0,000)	HOMO-1→LUMO+5; HOMO→LUMO+6	4 t_2g→5 t_2g; 4 t_2g→5 t_2g	[dyz,π(CN)]→[d*yz,π*(CN)]; [dxz,π(CN)]→[d*xz,π*(CN)]
	8 $^1B_1$	5,98 (0,048)	HOMO→LUMO+2; HOMO→LUMO+13	4 t_2g→6 t_1u; 4 t_2g→8 t_1u	[dxz,π(CN)]→Ry-px; [dxz,π(CN)]→σ*(CN)
2 ^1T_2u	8 $^1B_2$	5,98 (0,049)	HOMO-2→LUMO+2; HOMO-2→LUMO+13	4 t_2g→6 t_1u; 4 t_2g→8 t_1u	[dxy,σ(CN)]→Ry-px; [dxy,σ(CN)]→σ*(CN)
	7 $^1A_1$	5,98 (0,050)	HOMO→LUMO+3; HOMO-2→LUMO+1	4 t_2g→6 t_1u; 4 t_2g→6 t_1u	[dxz,π(CN)]→Ry-pz; [dxy,σ(CN)]→Ry-py
2 ^1A_2u	9 $^1A_2$	6,02 (0,000)	HOMO→LUMO+14	4 t_2g→8 t_1u	[dxz,π(CN)]→σ*(CN)

	8 $^1A_1$	6,03 (0,000)	HOMO-2→LUMO+1; HOMO→LUMO+3	4 t_2g→6 t_1u; 4 t_2g→6 t_1u	[dxy,σ(CN)]→Ry-py; [dxz,π(CN)]→Ry-pz
2 ^1T_1u	9 $^1B_1$	6,03 (0,001)	HOMO-1→LUMO+1; HOMO→LUMO+2	4 t_2g→6 t_1u; 4 t_2g→6 t_1u	[dyz,π(CN)]→Ry-py; [dxz,π(CN)]→Ry-px
	9 $^1B_2$	6,03 (0,000)	HOMO-1→LUMO+3; HOMO-2→LUMO+2	4 t_2g→6 t_1u; 4 t_2g→6 t_1u	[dyz,π(CN)]→Ry-pz; [dxy,σ(CN)]→Ry-px
3 ^1A_2u	10 $^1A_2$	6,07 (0,000)	HOMO→LUMO+1; HOMO-2→LUMO+3	4 t_2g→6 t_1u; 4 t_2g→6 t_1u	[dxz,π(CN)]→Ry-py; [dxy,σ(CN)]→Ry-pz
	11 $^1A_2$	6,09 (0,000)	HOMO→LUMO+1; HOMO→LUMO+9	4 t_2g→6 t_1u; 4 t_2g→7 t_1u	[dxz,π(CN)]→Ry-py; [dxz,π(CN)]→σ*(CN)
2 ^1Eu					
	12 $^1A_2$	6,09 (0,000)	HOMO-1→LUMO+2; HOMO-1→LUMO+11	4 t_2g→6 t_1u; 4 t_2g→7 t_1u	[dyz,π(CN)]→Ry-px; [dyz,π(CN)]→σ*(CN)
	10 $^1B_2$	6,12 (0,003)	HOMO-2→LUMO+13; HOMO-1→LUMO+12	4 t_2g→8 t_1u; 4 t_2g→8 t_1u	[dxy,σ(CN)]→σ*(CN); [dyz,π(CN)]→π*(CN)
3 ^1T_1u	10 $^1B_1$	6,12 (0,003)	HOMO-1→LUMO+14; HOMO→LUMO+13	4 t_2g→8 t_1u; 4 t_2g→8 t_1u	[dyz,π(CN)]→σ*(CN); [dxz,π(CN)]→σ*(CN)
	9 $^1A_1$	6,12 (0,003)	HOMO-2→LUMO+14; HOMO→LUMO+12	4 t_2g→8 t_1u; 4 t_2g→8 t_1u	[dxy,σ(CN)]→σ*(CN); [dxz,π(CN)]→π*(CN)
	11 $^1B_2$	6,14 (0,000)	HOMO-1→LUMO+12; HOMO-2→LUMO+13	4 t_2g→8 t_1u; 4 t_2g→8 t_1u	[dyz,π(CN)]→π*(CN); [dxy,σ(CN)]→σ*(CN)
3 ^1T_2u	11 $^1B_1$	6,14 (0,000)	HOMO-1→LUMO+14; HOMO→LUMO+13	4 t_2g→8 t_1u; 4 t_2g→8 t_1u	[dyz,π(CN)]→σ*(CN); [dxz,π(CN)]→σ*(CN)
	10 $^1A_1$	6,15 (0,000)	HOMO→LUMO+12; HOMO-2→LUMO+14	4 t_2g→8 t_1u; 4 t_2g→8 t_1u	[dxz,π(CN)]→π*(CN); [dxy,σ(CN)]→σ*(CN)

	12 $^1B_1$	6,50 (0,000)	HOMO-5→LUMO+16; HOMO-5→LUMO+15	5 t_1u→5 eg; 5 t_1u→5 eg	σ(CN)→Ry-dz²; σ(CN)→Ry-dx²-y²
4 ^1T_1u	12 $^1B_2$	6,50 (0,000)	HOMO-3→LUMO+16; HOMO-3→LUMO+8	5 t_1u→5 eg; 5 t_1u→4 eg	σ(CN)→Ry-dz²; σ(CN)→Ry-dz²
	11 $^1A_1$	6,50 (0,000)	HOMO-4→LUMO+15; HOMO-4→LUMO+7	5 t_1u→5 eg; 5 t_1u→4 eg	σ(CN)→Ry-dx²-y²; σ(CN)→Ry-dx²-y²
	12 $^1A_1$	6,74 (0,068)	HOMO-4→LUMO	5 t_1u→5 a_1g	σ(CN)→Ry-s
	13 $^1A_1$	6,88 (0,365)	HOMO-4→LUMO;HOMO-4→LUMO+16	5 t_1u→5 a_1g; 5 t_1u→5 eg	σ(CN)→Ry-s;σ(CN)→Ry-dz²

Tabelle 44: Singulett DFT/MRCI-R

Zustand		DFT/MRCI E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
O_h	$C2_v$				
1 $^1A_{1g}$	1 $^1A_1$	0,00			
	1 $^1B_1$	2,73 (0,000)	HOMO→LUMO	4 t_{2g}→5 a_{1g}	[d_{xz},π(CN)]→Ry-s
1 $^1T_{2g}$	1 $^1B_2$	2,73 (0,000)	HOMO-2→LUMO	4 t_{2g}→5 a_{1g}	[d_{xy},σ(CN)]→Ry-s
	1 $^1A_2$	2,73 (0,000)	HOMO-1→LUMO	4 t_{2g}→5 a_{1g}	[d_{yz},π(CN)]→Ry-s
	2 $^1B_2$	3,05 (0,000)	HOMO-2→LUMO+16; HOMO-2→LUMO+8	4 t_{2g}→5 e_g; 4 t_{2g}→4 e_g	[d_{xy},σ(CN)]→Ry-d_{z^2}; [d_{xy},σ(CN)]→Ry-d_{z^2}
1 $^1T_{1g}$	2 $^1B_1$	3,06 (0,000)	HOMO→LUMO+16; HOMO→LUMO+8	4 t_{2g}→5 e_g; 4 t_{2g}→4 e_g	[d_{xz},π(CN)]→Ry-d_{z^2}; [d_{xz},π(CN)]→Ry-d_{z^2}
	2 $^1A_2$	3,06 (0,000)	HOMO-1→LUMO+15; HOMO-1→LUMO+7	4 t_{2g}→5 e_g; 4 t_{2g}→4 e_g	[d_{yz},π(CN)]→Ry-$d_{x^2-y^2}$; [d_{yz},π(CN)]→Ry-$d_{x^2-y^2}$

	$3\ ^1A_2$	3,73 (0,000)	HOMO-1→LUMO+8; HOMO-1→LUMO+16	$4\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $4\ t_{2g}\rightarrow 5\ e_g$	$[d_{yz},\pi(CN)]\rightarrow Ry\text{-}d_{z^2}$; $[d_{yz},\pi(CN)]\rightarrow Ry\text{-}d_{z^2}$
$2\ ^1T_{2g}$	$3\ ^1B_1$	3,73 (0,000)	HOMO→LUMO+7; HOMO→LUMO+15	$4\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $4\ t_{2g}\rightarrow 5\ e_g$	$[d_{xz},\pi(CN)]\rightarrow Ry\text{-}d_{x^2-y^2}$; $[d_{xz},\pi(CN)]\rightarrow Ry\text{-}d_{x^2-y^2}$
	$3\ ^1B_2$	3,74 (0,000)	HOMO-2→LUMO+7; HOMO-2→LUMO+15	$4\ t_{2g}\rightarrow 4\ e_g$; $4\ t_{2g}\rightarrow 5\ e_g$	$[d_{xy},\sigma(CN)]\rightarrow Ry\text{-}d_{x^2-y^2}$; $[d_{xy},\sigma(CN)]\rightarrow Ry\text{-}d_{x^2-y^2}$
	$2\ ^1A_1$	4,44 (0,000)	HOMO→LUMO+6; HOMO-2→LUMO+4	$4\ t_{2g}\rightarrow 5\ t_{2g}$; $4\ t_{2g}\rightarrow 5\ t_{2g}$	$[d_{xz},\pi(CN)]\rightarrow[d^*_{xz},\pi^*(CN)]$; $[d_{xy},\sigma(CN)]\rightarrow[d^*_{xy},\sigma^*(CN)]$
$1\ ^1E_g$					
	$3\ ^1A_1$	4,44 (0,000)	HOMO-1→LUMO+5; HOMO-2→LUMO+4	$4\ t_{2g}\rightarrow 5\ t_{2g}$; $4\ t_{2g}\rightarrow 5\ t_{2g}$	$[d_{yz},\pi(CN)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(CN)]$; $[d_{xy},\sigma(CN)]\rightarrow[d^*_{xy},\sigma^*(CN)]$
	$4\ ^1A_2$	4,63 (0,000)	HOMO→LUMO+4; HOMO-2→LUMO+6	$4\ t_2g\rightarrow 5\ t_2g$; $4\ t_2g\rightarrow 5\ t_2g$	$[dxz,\pi(CN)]\rightarrow[d^*xy,\sigma^*(CN)]$; $[dxy,\sigma(CN)]\rightarrow[d^*xz,\pi^*(CN)]$
$3\ ^1T_2g$	$4\ ^1B_2$	4,64 (0,000)	HOMO→LUMO+5; HOMO-1→LUMO+6	$4\ t_2g\rightarrow 5\ t_2g$; $4\ t_2g\rightarrow 5\ t_2g$	$[dxz,\pi(CN)]\rightarrow[d^*yz,\pi^*(CN)]$; $[dyz,\pi(CN)]\rightarrow[d^*xz,\pi^*(CN)]$
	$4\ ^1B_1$	4,64 (0,000)	HOMO-2→LUMO+5; HOMO-1→LUMO+4	$4\ t_2g\rightarrow 5\ t_2g$; $4\ t_2g\rightarrow 5\ t_2g$	$[dxy,\sigma(CN)]\rightarrow[d^*yz,\pi^*(CN)]$; $[dyz,\pi(CN)]\rightarrow[d^*xy,\sigma^*(CN)]$
	$5\ ^1A_2$	4,72 (0,000)	HOMO-2→LUMO+6; HOMO→LUMO+4	$4\ t_2g\rightarrow 5\ t_2g$; $4\ t_2g\rightarrow 5\ t_2g$	$[dxy,\sigma(CN)]\rightarrow[d^*xz,\pi^*(CN)]$; $[dxz,\pi(CN)]\rightarrow[d^*xy,\sigma^*(CN)]$
$2\ ^1T_1g$	$5\ ^1B_1$	4,72 (0,000)	HOMO-1→LUMO+4; HOMO-2→LUMO+5	$4\ t_2g\rightarrow 5\ t_2g$; $4\ t_2g\rightarrow 5\ t_2g$	$[dyz,\pi(CN)]\rightarrow[d^*xy,\sigma^*(CN)]$; $[dxy,\sigma(CN)]\rightarrow[d^*yz,\pi^*(CN)]$
	$5\ ^1B_2$	4,72 (0,000)	HOMO-1→LUMO+6; HOMO→LUMO+5	$4\ t_2g\rightarrow 5\ t_2g$; $4\ t_2g\rightarrow 5\ t_2g$	$[dyz,\pi(CN)]\rightarrow[d^*xz,\pi^*(CN)]$; $[dxz,\pi(CN)]\rightarrow[d^*yz,\pi^*(CN)]$
$1\ ^1A_2u$	$6\ ^1A_2$	4,90 (0,000)	HOMO→LUMO+1; HOMO-2→LUMO+3	$4\ t_2g\rightarrow 6\ t_1u$; $4\ t_2g\rightarrow 6\ t_1u$	$[dxz,\pi(CN)]\rightarrow Ry\text{-}py$; $[dxy,\sigma(CN)]\rightarrow Ry\text{-}pz$

1 ^1Eu	7 $^1A_2$	4,91 (0,000)	HOMO→LUMO+1; HOMO-2→LUMO+3	4 t_2g→6 t_1u; 4 t_2g→6 t_1u	[dxz,π(CN)]→Ry-py; [dxy,σ(CN)]→Ry-pz
	8 $^1A_2$	4,91 (0,000)	HOMO-1→LUMO+2; HOMO-1→LUMO+11	4 t_2g→6 t_1u; 4 t_2g→7 t_1u	[dyz,π(CN)]→Ry-px; [dyz,π(CN)]→σ*(CN)
1 ^1T_2u	6 $^1B_1$	4,91 (0,000)	HOMO→LUMO+2; HOMO-1→LUMO+1	4 t_2g→6 t_1u; 4 t_2g→6 t_1u	[dxz,π(CN)]→Ry-px; [dyz,π(CN)]→Ry-py
	6 $^1B_2$	4,91 (0,000)	HOMO-2→LUMO+2; HOMO-1→LUMO+3	4 t_2g→6 t_1u; 4 t_2g→6 t_1u	[dxy,σ(CN)]→Ry-px; [dyz,π(CN)]→Ry-pz
	4 $^1A_1$	4,91 (0,000)	HOMO→LUMO+3; HOMO-2→LUMO+1	4 t_2g→6 t_1u; 4 t_2g→6 t_1u	[dxz,π(CN)]→Ry-pz; [dxy,σ(CN)]→Ry-py
1 ^1T_1u	7 $^1B_1$	4,95 (0,042)	HOMO-1→LUMO+1; HOMO→LUMO+2	4 t_2g→6 t_1u; 4 t_2g→6 t_1u	[dyz,π(CN)]→Ry-py; [dxz,π(CN)]→Ry-px
	7 $^1B_2$	4,95 (0,042)	HOMO-1→LUMO+3; HOMO-2→LUMO+2	4 t_2g→6 t_1u; 4 t_2g→6 t_1u	[dyz,π(CN)]→Ry-pz; [dxy,σ(CN)]→Ry-px
	5 $^1A_1$	4,95 (0,042)	HOMO-2→LUMO+1; HOMO→LUMO+3	4 t_2g→6 t_1u; 4 t_2g→6 t_1u	[dxy,σ(CN)]→Ry-py; [dxz,π(CN)]→Ry-pz
2 ^1A_2g	6 $^1A_1$	5,33 (0,000)	HOMO-1→LUMO+5; HOMO→LUMO+6	4 t_2g→5 t_2g; 4 t_2g→5 t_2g	[dyz,π(CN)]→[d*yz,π*(CN)]; [dxz,π(CN)]→[d*xz,π*(CN)]
2 ^1T_2u	8 $^1B_1$	5,49 (0,000)	HOMO→LUMO+11; HOMO-1→LUMO+9	4 t_2g→7 t_1u; 4 t_2g→7 t_1u	[dxz,π(CN)]→σ*(CN); [dyz,π(CN)]→σ*(CN)
	7 $^1A_1$	5,49 (0,000)	HOMO→LUMO+10; HOMO-2→LUMO+9	4 t_2g→7 t_1u; 4 t_2g→7 t_1u	[dxz,π(CN)]→π*(CN); [dxy,σ(CN)]→σ*(CN)
	8 $^1B_2$	5,49 (0,000)	HOMO-2→LUMO+11; HOMO-1→LUMO+10	4 t_2g→7 t_1u; 4 t_2g→7 t_1u	[dxy,σ(CN)]→σ*(CN); [dyz,π(CN)]→π*(CN)

2 ^1A_2u	9 $^1A_2$	5,49 (0,000)	HOMO→LUMO+9; HOMO-1→LUMO+11	4 t_2g→7 t_1u; 4 t_2g→7 t_1u	[dxz,π(CN)]→σ*(CN); [dyz,π(CN)]→σ*(CN)
2 ^1Eu	10 $^1A_2$	5,51 (0,000)	HOMO→LUMO+9; HOMO→LUMO+1	4 t_2g→7 t_1u; 4 t_2g→6 t_1u	[dxz,π(CN)]→σ*(CN); [dxz,π(CN)]→Ry-py
	11 $^1A_2$	5,51 (0,000)	HOMO-2→LUMO+10; HOMO-2→LUMO+3	4 t_2g→7 t_1u; 4 t_2g→6 t_1u	[dxy,σ(CN)]→π*(CN); [dxy,σ(CN)]→Ry-pz
2 ^1T_1u	9 $^1B_1$	5,52 (0,127)	HOMO-1→LUMO+9; HOMO→LUMO+11	4 t_2g→7 t_1u; 4 t_2g→7 t_1u	[dyz,π(CN)]→σ*(CN); [dxz,π(CN)]→σ*(CN)
	8 $^1A_1$	5,52 (0,128)	HOMO-2→LUMO+9; HOMO→LUMO+10	4 t_2g→7 t_1u; 4 t_2g→7 t_1u	[dxy,σ(CN)]→σ*(CN); [dxz,π(CN)]→π*(CN)
	9 $^1B_2$	5,52 (0,127)	HOMO-1→LUMO+10; HOMO-2→LUMO+11	4 t_2g→7 t_1u; 4 t_2g→7 t_1u	[dyz,π(CN)]→π*(CN); [dxy,σ(CN)]→σ*(CN)
3 ^1A_2u	12 $^1A_2$	5,64 (0,000)	HOMO→LUMO+14	4 t_2g→8 t_1u	[dxz,π(CN)]→σ*(CN)
3 ^1T_1u	10 $^1B_2$	5,73 (0,000)	HOMO-2→LUMO+13; HOMO-1→LUMO+12	4 t_2g→8 t_1u; 4 t_2g→8 t_1u	[dxy,σ(CN)]→σ*(CN); [dyz,π(CN)]→π*(CN)
	9 $^1A_1$	5,73 (0,000)	HOMO-2→LUMO+14; HOMO→LUMO+12	4 t_2g→8 t_1u; 4 t_2g→8 t_1u	[dxy,σ(CN)]→σ*(CN); [dxz,π(CN)]→π*(CN)
	10 $^1B_1$	5,73 (0,000)	HOMO→LUMO+13; HOMO-1→LUMO+14	4 t_2g→8 t_1u; 4 t_2g→8 t_1u	[dxz,π(CN)]→σ*(CN); [dyz,π(CN)]→σ*(CN)
3 ^1T_2u	11 $^1B_2$	5,74 (0,052)	HOMO-1→LUMO+12; HOMO-2→LUMO+13	4 t_2g→8 t_1u; 4 t_2g→8 t_1u	[dyz,π(CN)]→π*(CN); [dxy,σ(CN)]→σ*(CN)
	11 $^1B_1$	5,74 (0,051)	HOMO-1→LUMO+14; HOMO→LUMO+13	4 t_2g→8 t_1u; 4 t_2g→8 t_1u	[dyz,π(CN)]→σ*(CN); [dxz,π(CN)]→σ*(CN)
	10 $^1A_1$	5,74 (0,051)	HOMO→LUMO+12; HOMO-2→LUMO+14	4 t_2g→8 t_1u; 4 t_2g→8 t_1u	[dxz,π(CN)]→π*(CN); [dxy,σ(CN)]→σ*(CN)

	12 $^1B_2$	6,08 (0,000)	HOMO-1,HOMO→LUMO+15,LUMO+16; HOMO-1,HOMO→LUMO+16,LUMO+15	4 t_2g,4 t_2g→5 eg,5 eg; 4 t_2g,4 t_2g→5 eg,5 eg	[dyz,π(CN)],[dxz,π(CN)]→Ry-dx²-y²,Ry-dz²; [dyz,π(CN)],[dxz,π(CN)]→Ry-dz²,Ry-dx²-y²
4 $^1T_1$u	11 $^1A_1$	6,09 (0,000)	HOMO-1,HOMO-1→LUMO+7,LUMO+15; HOMO-1,HOMO-1→LUMO+15,LUMO+15	4 t_2g,4 t_2g→4 eg,5 eg; 4 t_2g,4 t_2g→5 eg,5 eg	[dyz,π(CN)],[dyz,π(CN)]→Ry-dx²-y²,Ry-dx²-y²; [dyz,π(CN)],[dyz,π(CN)]→Ry-dx²-y²,Ry-dx²-y²
	12 $^1A_1$	6,11 (0,000)	HOMO,HOMO→LUMO+8,LUMO+16; HOMO,HOMO→LUMO+16,LUMO+16	4 t_2g,4 t_2g→4 eg,5 eg; 4 t_2g,4 t_2g→5 eg,5 eg	[dxz,π(CN)],[dxz,π(CN)]→Ry-dz²,Ry-dz²; [dxz,π(CN)],[dxz,π(CN)]→Ry-dz²,Ry-dz²
	13 $^1A_1$	6,28 (0,000)	HOMO-2,HOMO-2→LUMO+15,LUMO+16	4 t_2g,4 t_2g→5 eg,5 eg	[dxy,σ(CN)],[dxy,σ(CN)]→Ry-dx²-y²,Ry-dz²
	12 $^1B_1$	6,31 (0,000)	HOMO-1,HOMO-2→LUMO,LUMO+15; HOMO-1,HOMO-2→LUMO+15,LUMO+7	4 t_2g,4 t_2g→5 a_1g,5 eg; 4 t_2g,4 t_2g→5 eg,4 eg	[dyz,π(CN)],[dxy,σ(CN)]→Ry-s,Ry-dx²-y²; [dyz,π(CN)],[dxy,σ(CN)]→Ry-dx²-y²,Ry-dx²-y²

7.1.4 Pentacyanidopyridilferrat(II) $[Fe(CN)_5(py)]^{3-}$

Tabelle 45: Singulett DFT/MRCI-S

Zustand C_{2v}	DFT/MRCI E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
1 $^1A_1$	0,00	[GS]		
1 $^1B_1$	0,52 (0,000)	HOMO-1→LUMO HOMO-16→LUMO	17 a_1→11 b_1 14 a_1→11 b_1	[$d_{x^2-y^2}$,σ(CN)]→[π*(bpy),d^*_{xz}] [σ(CN),$d_{x^2-y^2}$]→[π*(bpy),d^*_{xz}]
1 $^1A_2$	0,53 (0,000)	HOMO-2→LUMO HOMO-13→LUMO	13 b_2→11 b_1 10 b_2→11 b_1	[d_{yz},π(CN)]→[π*(bpy),d^*_{xz}] [σ(CN),d_{yz}]→[π*(bpy),d^*_{xz}]
2 $^1A_1$	1,16 (0,267)	HOMO→LUMO	10 b_1→11 b_1	[d_{xz},σ(CN)]→[π*(bpy),d^*_{xz}]
2 $^1A_2$	1,33 (0,000)	HOMO-1→LUMO+1 HOMO-16→LUMO+1	17 a_1→7 a_2 14 a_1→7 a_2	[$d_{x^2-y^2}$,σ(CN)]→π*(bpy) [σ(CN),$d_{x^2-y^2}$]→π*(bpy)
2 $^1B_1$	1,38 (0,000)	HOMO-2→LUMO+1 HOMO-13→LUMO+1	13 b_2→7 a_2 10 b_2→7 a_2	[d_{yz},π(CN)]→π*(bpy) [σ(CN),d_{yz}]→π*(bpy)

1 $^1B_2$	1,39 (0,000)	HOMO→LUMO+1 HOMO-11→LUMO+1	10 b_1→7 a_2 7 b_1→7 a_2	[d_{xz},σ(CN)]→π*(bpy)
3 $^1A_1$	2,18 (0,000)	HOMO-1→LUMO+2 HOMO-16→LUMO+2	17 a_1→18 a_1 14 a_1→18 a_1	[$d_{x^2-y^2}$,σ(CN)]→Ry-s [σ(CN),$d_{x^2-y^2}$]→Ry-s
3 $^1B_1$	2,18 (0,000)	HOMO→LUMO+2 HOMO→LUMO+7	10 b_1→18 a_1 10 b_1→21 a_1	[d_{xz},σ(CN)]→Ry-s [d_{xz},σ(CN)]→[$d^*_{z^2}$;π*(bpy)]
2 $^1B_2$	2,18 (0,000)	HOMO-2→LUMO+2 HOMO-2→LUMO+7	13 b_2→18 a_1 13 b_2→21 a_1	[d_{yz},π(CN)]→Ry-s [d_{yz},π(CN)]→[$d^*_{z^2}$;π*(bpy)]
3 $^1B_2$	2,82 (0,002)	HOMO-2→LUMO+7 HOMO-2→LUMO+17	13 b_2→21 a_1 13 b_2→24 a_1	[d_{yz},π(CN)]→[$d^*_{z^2}$;π*(bpy)] [d_{yz},π(CN)]→[$d^*_{z^2}$;π*(CN)]
4 $^1B_1$	2,93 (0,001)	HOMO→LUMO+7 HOMO→LUMO+17	10 b_1→21 a_1 10 b_1→24 a_1	[d_{xz},σ(CN)]→[$d^*_{z^2}$;π*(bpy)] [d_{xz},σ(CN)]→[$d^*_{z^2}$;π*(CN)]
4 $^1A_1$	3,34 (0,003)	HOMO-1→LUMO+7 HOMO-1→LUMO+17	17 a_1→21 a_1 17 a_1→24 a_1	[$d_{x^2-y^2}$,σ(CN)]→[$d^*_{z^2}$;π*(bpy)] [$d_{x^2-y^2}$,σ(CN)]→[$d^*_{z^2}$;π*(CN)]
4 $^1B_2$	3,50 (0,000)	HOMO-1→LUMO+3 HOMO-16→LUMO+3	17 a_1→14 b_2 14 a_1→14 b_2	[$d_{x^2-y^2}$,σ(CN)]→Ry [σ(CN),$d_{x^2-y^2}$]→Ry
3 $^1A_2$	3,55 (0,000)	HOMO→LUMO+3 HOMO-10,HOMO→LUMO+3,LUMO+15	10 b_1→14 b_2 4 a_2,10 b_1→14 b_2,8 a_2	[d_{xz},σ(CN)]→Ry [d_{xy},σ(CN)],[d_{xz},σ(CN)]→Ry,[d^*_{xy},σ*(CN)]
5 $^1A_1$	3,57 (0,004)	HOMO-2→LUMO+3 HOMO-13→LUMO+3	13 b_2→14 b_2 10 b_2→14 b_2	[d_{yz},π(CN)]→Ry [σ(CN),d_{yz}]→Ry
5 $^1B_2$	4,01 (0,001)	HOMO-2→LUMO+4 HOMO-13→LUMO+4	13 b_2→19 a_1 10 b_2→19 a_1	[d_{yz},π(CN)]→Ry [σ(CN),d_{yz}]→Ry
5 $^1B_1$	4,03 (0,001)	HOMO→LUMO+4 HOMO→LUMO+7	10 b_1→19 a_1 10 b_1→21 a_1	[d_{xz},σ(CN)]→Ry [d_{xz},σ(CN)]→[$d^*_{z^2}$;π*(bpy)]
4 $^1A_2$	4,04 (0,000)	HOMO-4→LUMO HOMO-7→LUMO	12 b_2→11 b_1 11 b_2→11 b_1	π(CN),d_{yz}→[π*(bpy),d^*_{xz}] σ(CN)→[π*(bpy),d^*_{xz}]

5 $^1A_2$	4,10 (0,000)	HOMO-1→LUMO+15 HOMO-16→LUMO+15	17 a_1→8 a_2 14 a_1→8 a_2	[$d_{x^2-y^2}$,σ(CN)]→[d^*_{xy},σ*(CN)] [σ(CN),$d_{x^2-y^2}$]→[d^*_{xy},σ*(CN)]

Tabelle 46: Singulett DFT/MRCI-R

Zustand C2	DFT/MRCI E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
1 $^1A_1$	0,00			
1 $^1A_2$	0,36 (0,000)	HOMO-2→LUMO; HOMO-13→LUMO	13 b_2→11 b_1 10 b_2→11 b_1	[d_{yz},π(CN)]→[π*(bpy),d^*_{xz}]; [σ(CN),d_{yz}]→[π*(bpy),d^*_{xz}]
1 $^1B_1$	0,38 (0,000)	HOMO-1→LUMO; HOMO-16→LUMO	17 a_1→11 b_1 14 a_1→11 b_1	[$d_{x^2-y^2}$,σ(CN)]→[π*(bpy),d^*_{xz}]; [σ(CN),$d_{x^2-y^2}$]→[π*(bpy),d^*_{xz}]
2 $^1B_1$	0,98 (0,000)	HOMO-2→LUMO+1; HOMO-2,HOMO→LUMO,LUMO+1	13 b_2→7 a_2 13 b_2,10 b_1→11 b_1,7 a_2	[d_{yz},π(CN)]→π*(bpy); [d_{yz},π(CN)],[d_{xz},σ(CN)]→[π*(bpy),d^*_{xz}],π*(bpy)
2 $^1A_2$	0,98 (0,000)	HOMO-1→LUMO+1; HOMO-16→LUMO+1	17 a_1→7 a_2 14 a_1→7 a_2	[$d_{x^2-y^2}$,σ(CN)]→π*(bpy); [σ(CN),$d_{x^2-y^2}$]→π*(bpy)
1 $^1B_2$	1,12 (0,000)	HOMO→LUMO+1; HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+1	10 b_1→7 a_2 10 b_1,10 b_1→11 b_1,7 a_2	[d_{xz},σ(CN)]→π*(bpy); [d_{xz},σ(CN)],[d_{xz},σ(CN)]→[π*(bpy),d^*_{xz}],π*(bpy)
2 $^1A_1$	1,23 (0,165)	GS HOMO→LUMO	 10 b_1→11 b_1	 [d_{xz},σ(CN)]→[π*(bpy),d^*_{xz}]
3 $^1A_1$	1,82 (0,000)	HOMO-1→LUMO+2; HOMO-16→LUMO+2	17 a_1→18 a_1 14 a_1→18 a_1	[$d_{x^2-y^2}$,σ(CN)]→Ry-s; [σ(CN),$d_{x^2-y^2}$]→Ry-s
2 $^1B_2$	1,83 (0,000)	HOMO-2→LUMO+2; HOMO-2,HOMO→LUMO,LUMO+2	13 b_2→18 a_1 13 b_2,10 b_1→11 b_1,18 a_1	[d_{yz},π(CN)]→Ry-s; [d_{yz},π(CN)],[d_{xz},σ(CN)]→[π*(bpy),d^*_{xz}],Ry-s
3 $^1B_1$	1,94 (0,000)	HOMO→LUMO+2; HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+2	10 b_1→18 a_1 10 b_1,10 b_1→11 b_1,18 a_1	[d_{xz},σ(CN)]→Ry-s; [d_{xz},σ(CN)],[d_{xz},σ(CN)]→[π*(bpy),d^*_{xz}],Ry-s
3 $^1B_2$	2,93 (0,001)	HOMO-2→LUMO+7; HOMO-2→LUMO+17	13 b_2→21 a_1 13 b_2→24 a_1	[d_{yz},π(CN)]→[$d^*_{z^2}$;π*(bpy)]; [d_{yz},π(CN)]→[$d^*_{z^2}$;π*(CN)]

4 $^1B_1$	3,14 (0,000)	HOMO→LUMO+7; HOMO→LUMO+17	10 b_1→21 a_1 10 b_1→24 a_1	[d_{xz},σ(CN)]→[$d^*_{z^2}$;π*(bpy)]; [d_{xz},σ(CN)]→[$d^*_{z^2}$;π*(CN)]
4 $^1B_2$	3,18 (0,000)	HOMO-1→LUMO+3; HOMO-16→LUMO+3	17 a_1→14 b_2 14 a_1→14 b_2	[$d_{x^2-y^2}$,σ(CN)]→Ry; [σ(CN),$d_{x^2-y^2}$]→Ry
4 $^1A_1$	3,19 (0,002)	HOMO-2→LUMO+3; HOMO-2,HOMO→LUMO,LUMO+3	13 b_2→14 b_2 13 b_2,10 b_1→11 b_1,14 b_2	[d_{yz},π(CN)]→Ry; [d_{yz},π(CN)],[d_{xz},σ(CN)]→[π*(bpy),d^*_{xz}],Ry
5 $^1B_2$	3,29 (0,000)	HOMO-2,HOMO→LUMO,LUMO+17; HOMO-2,HOMO→LUMO+17,LUMO+7	13 b_2,10 b_1→11 b_1,24 a_1 13 b_2,10 b_1→24 a_1,21 a_1	[d_{yz},π(CN)],[d_{xz},σ(CN)]→[π*(bpy),d^*_{xz}],[$d^*_{z^2}$;π*(CN)]; [d_{yz},π(CN)],[d_{xz},σ(CN)]→[$d^*_{z^2}$;π*(CN)],[$d^*_{z^2}$;π*(bpy)]
3 $^1A_2$	3,31 (0,000)	HOMO→LUMO+3; HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+3	10 b_1→14 b_2 10 b_1,10 b_1→11 b_1,14 b_2	[d_{xz},σ(CN)]→Ry; [d_{xz},σ(CN)],[d_{xz},σ(CN)]→[π*(bpy),d^*_{xz}],Ry
5 $^1A_1$	3,33 (0,001)	HOMO-1→LUMO+4; HOMO-1→LUMO+7	17 a_1→19 a_1 17 a_1→21 a_1	[$d_{x^2-y^2}$,σ(CN)]→Ry; [$d_{x^2-y^2}$,σ(CN)]→[$d^*_{z^2}$;π*(bpy)]
4 $^1A_2$	3,57 (0,000)	HOMO-2,HOMO-1→LUMO,LUMO+17; HOMO-2,HOMO-1→LUMO+17,LUMO+7	13 b_2,17 a_1→11 b_1,24 a_1 13 b_2,17 a_1→24 a_1,21 a_1	[d_{yz},π(CN)],[$d_{x^2-y^2}$,σ(CN)]→[π*(bpy),d^*_{xz}],[$d^*_{z^2}$;π*(CN)]; [d_{yz},π(CN)],[$d_{x^2-y^2}$,σ(CN)]→[$d^*_{z^2}$;π*(CN)],[$d^*_{z^2}$;π*(bpy)]
5 $^1B_1$	3,70 (0,001)	HOMO→LUMO+4; HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+17	10 b_1→19 a_1 10 b_1,10 b_1→11 b_1,24 a_1	[d_{xz},σ(CN)]→Ry; [d_{xz},σ(CN)],[d_{xz},σ(CN)]→[π*(bpy),d^*_{xz}],[$d^*_{z^2}$;π*(CN)]
5 $^1A_2$	3,95 (0,000)	HOMO-2,HOMO-1→LUMO,LUMO+17; HOMO-2,HOMO-1→LUMO+17,LUMO+7	13 b_2,17 a_1→11 b_1,24 a_1 13 b_2,17 a_1→24 a_1,21 a_1	[d_{yz},π(CN)],[$d_{x^2-y^2}$,σ(CN)]→[π*(bpy),d^*_{xz}],[$d^*_{z^2}$;π*(CN)]; [d_{yz},π(CN)],[$d_{x^2-y^2}$,σ(CN)]→[$d^*_{z^2}$;π*(CN)],[$d^*_{z^2}$;π*(bpy)]

7.1.5 Tris(2,2'-Bipyridine)ferrat(II) $[Fe(bpy)_3]^{2+}$

Tabelle 47: Singulett DFT/MRCI-S

Zustand C_2	DFT/MRCI E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
1 ^1A	0,00			
2 ^1A	1,71 (0,000)	HOMO→LUMO+21; HOMO-5→LUMO+21	47 a→59 a; 44 a→59 a	$d_{z^2}\rightarrow d^*_{z^2}$; $d_{z^2}\rightarrow d^*_{z^2}$
1 ^1B	1,71 (0,000)	HOMO→LUMO+22; HOMO-5→LUMO+22	47 a→57 b; 44 a→57 b	$d_{z^2}\rightarrow d^*_{x^2-y^2}$; $d_{z^2}\rightarrow d^*_{x^2-y^2}$
2 ^1B	1,91 (0,000)	HOMO-4→LUMO+22; HOMO-3→LUMO+21	45 a→57 b; 45 b→59 a	$d_{x^2-y^2}\rightarrow d^*_{x^2-y^2}$; $d_{xz}\rightarrow d^*_{z^2}$
3 ^1B	2,39 (0,001)	HOMO→LUMO; HOMO-5→LUMO	47 a→47 b; 44 a→47 b	$d_{z^2}\rightarrow \pi^*$(bpy); $d_{z^2}\rightarrow \pi^*$(bpy)
3 ^1A	2,39 (0,001)	HOMO→LUMO+1; HOMO-5→LUMO+1	47 a→48 a; 44 a→48 a	$d_{z^2}\rightarrow \pi^*$(bpy); $d_{z^2}\rightarrow \pi^*$(bpy)
4 ^1B	2,56 (0,001)	HOMO→LUMO+2; HOMO-5→LUMO+2	47 a→48 b; 44 a→48 b	$d_{z^2}\rightarrow \pi^*$(bpy); $d_{z^2}\rightarrow \pi^*$(bpy)
4 ^1A	2,57 (0,028)	HOMO-4→LUMO+1; HOMO-3→LUMO	45 a→48 a; 45 b→47 b	$d_{x^2-y^2}\rightarrow \pi^*$(bpy); $d_{xz}\rightarrow \pi^*$(bpy)
5 ^1B	2,61 (0,023)	HOMO-4→LUMO; HOMO-3→LUMO+1	45 a→47 b; 45 b→48 a	$d_{x^2-y^2}\rightarrow \pi^*$(bpy); $d_{xz}\rightarrow \pi^*$(bpy)
6 ^1B	2,64 (0,001)	HOMO-3→LUMO+1; HOMO-4→LUMO	45 b→48 a; 45 a→47 b	$d_{xz}\rightarrow \pi^*$(bpy); $d_{x^2-y^2}\rightarrow \pi^*$(bpy)

5 ^1A	2,77 (0,004)	HOMO-4→LUMO+21	45 a→59 a	$d_{x^2-y^2}$→$d^*_{z^2}$
7 ^1B	2,79 (0,001)	HOMO-3→LUMO+21	45 b→59 a	d_{xz}→$d^*_{z^2}$
6 ^1A	2,82 (0,003)	HOMO-3→LUMO	45 b→47 b	d_{xz}→π*(bpy)
7 ^1A	2,82 (0,050)	HOMO-3→LUMO+2; HOMO-1→LUMO+2	45 b→48 b; 46 b→48 b	d_{xz}→π*(bpy); [π(bpy),d_{xz}]→π*(bpy)
8 ^1B	2,82 (0,059)	HOMO-4→LUMO+2; HOMO-2→LUMO+2	45 a→48 b; 46 a→48 b	$d_{x^2-y^2}$→π*(bpy); [π(bpy),$d_{x^2-y^2}$]→π*(bpy)
8 ^1A	3,01 (0,000)	HOMO-4→LUMO+1; HOMO-3→LUMO	45 a→48 a; 45 b→47 b	$d_{x^2-y^2}$→π*(bpy); d_{xz}→π*(bpy)

Tabelle 48:Singulett DFT/MRCI-R

Zustand C2v	DFT/MRCI E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
1 ^{1}A	0,00	[GS]		
2 ^{1}A	1,98 (0,000)	HOMO→LUMO+21; HOMO-5→LUMO+21	47 a→59 a; 44 a→59 a	d_{z^2}→$d^*_{z^2}$; d_{z^2}→$d^*_{z^2}$
1 ^{1}B	1,99 (0,000)	HOMO→LUMO+22; HOMO-5→LUMO+22	47 a→57 b; 44 a→57 b	d_{z^2}→$d^*_{x^2-y^2}$; d_{z^2}→$d^*_{x^2-y^2}$
2 ^{1}B	2,18 (0,000)	HOMO-3→LUMO+21; HOMO-4→LUMO+22	45 b→59 a; 45 a→57 b	d_{xz}→$d^*_{z^2}$; $d_{x^2-y^2}$→$d^*_{x^2-y^2}$
3 ^{1}A	2,39 (0,001)	HOMO→LUMO+1; HOMO-5→LUMO+1	47 a→48 a; 44 a→48 a	d_{z^2}→π*(bpy); d_{z^2}→π*(bpy)
3 ^{1}B	2,39 (0,002)	HOMO→LUMO; HOMO-5→LUMO	47 a→47 b; 44 a→47 b	d_{z^2}→π*(bpy); d_{z^2}→π*(bpy)
4 ^{1}B	2,50 (0,000)	HOMO→LUMO+2; HOMO-5→LUMO+2	47 a→48 b; 44 a→48 b	d_{z^2}→π*(bpy); d_{z^2}→π*(bpy)
4 ^{1}A	2,53 (0,032)	HOMO-4→LUMO+1; HOMO-3→LUMO	45 a→48 a; 45 b→47 b	$d_{x^2-y^2}$→π*(bpy); d_{xz}→π*(bpy)
5 ^{1}B	2,61 (0,024)	HOMO-4→LUMO; HOMO-3→LUMO+1	45 a→47 b; 45 b→48 a	$d_{x^2-y^2}$→π*(bpy); d_{xz}→π*(bpy)

6 ^1B	2,62 (0,002)	HOMO-3→LUMO+1; HOMO-4→LUMO	45 b→48 a; 45 a→47 b	d_{xz}→π*(bpy); $d_{x^2-y^2}$→π*(bpy)
5 ^1A	2,74 (0,044)	HOMO-3→LUMO+2; HOMO-1→LUMO+2	45 b→48 b; 46 b→48 b	d_{xz}→π*(bpy); [π(bpy),d_{xz}]→π*(bpy)
7 ^1B	2,74 (0,050)	HOMO-4→LUMO+2; HOMO-2→LUMO+2	45 a→48 b; 46 a→48 b	$d_{x^2-y^2}$→π*(bpy); [π(bpy),$d_{x^2-y^2}$]→π*(bpy)
6 ^1A	2,76 (0,001)	HOMO-4→LUMO+1; HOMO-3→LUMO	45 a→48 a; 45 b→47 b	$d_{x^2-y^2}$→π*(bpy); d_{xz}→π*(bpy)
7 ^1A	2,96 (0,002)	HOMO-4→LUMO+21	45 a→59 a	$d_{x^2-y^2}$→$d^*_{z^2}$
8 ^1B	2,97 (0,003)	HOMO-3→LUMO+21	45 b→59 a	d_{xz}→$d^*_{z^2}$
8 ^1A	3,12 (0,000)	HOMO-3→LUMO+22; HOMO-4→LUMO+21	45 b→57 b; 45 a→59 a	d_{xz}→$d^*_{x^2-y^2}$; $d_{x^2-y^2}$→$d^*_{z^2}$

Tabelle 49: Singulett DFT/MRCI-S Symmetrie B

Zustand C2v	DFT/MRCI E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
1 ^{1}A	0,00			
1 ^{1}B	1,41 (0,000)	HOMO→LUMO+22 HOMO-5→LUMO+22	47 a→57 b 44 a→57 b	$d_{z^2}\rightarrow d^*_{x^2-y^2}$
2 ^{1}B	1,61 (0,000)	HOMO-4→LUMO+22 HOMO-3→LUMO+21	45 a→57 b 45 b→59 a	$d_{x^2-y^2}\rightarrow d^*_{x^2-y^2}$ $d_{xz}\rightarrow d^*_{z^2}$
3 ^{1}B	2,28 (0,001)	HOMO→LUMO HOMO-5→LUMO	47 a→47 b 44 a→47 b	$d_{z^2}\rightarrow \pi^*$(bpy)
4 ^{1}B	2,43 (0,009)	HOMO→LUMO HOMO-5→LUMO	47 a→47 b 44 a→47 b	$d_{z^2}\rightarrow \pi^*$(bpy)
5 ^{1}B	2,46 (0,001)	HOMO→LUMO+2 HOMO-5→LUMO+2	47 a→48 b 44 a→48 b	$d_{z^2}\rightarrow \pi^*$(bpy)
6 ^{1}B	2,54 (0,001)	HOMO-4→LUMO HOMO-3→LUMO+1	45 a→47 b 45 b→48 a	$d_{x^2-y^2}\rightarrow \pi^*$(bpy) $d_{xz}\rightarrow \pi^*$(bpy)
7 ^{1}B	2,60 (0,018)	HOMO-3→LUMO+1 HOMO-4→LUMO	45 b→48 a 45 a→47 b	$d_{xz}\rightarrow \pi^*$(bpy) $d_{x^2-y^2}\rightarrow \pi^*$(bpy)
8 ^{1}B	2,73 (0,053)	HOMO-4→LUMO+2 HOMO-2→LUMO+2	45 a→48 b 46 a→48 b	$d_{x^2-y^2}\rightarrow \pi^*$(bpy) [$\pi$(bpy),$d_{x^2-y^2}$]→$\pi^*$(bpy)
9 ^{1}B	3,39 (0,009)	HOMO→LUMO+3 HOMO-5→LUMO+3	47 a→49 b 44 a→49 b	$d_{z^2}\rightarrow \pi^*$(bpy)
10 ^{1}B	3,65 (0,010)	HOMO-4→LUMO+3 HOMO-2→LUMO+3	45 a→49 b 46 a→49 b	$d_{x^2-y^2}\rightarrow \pi^*$(bpy) [$\pi$(bpy),$d_{x^2-y^2}$]→$\pi^*$(bpy)
11 ^{1}B	3,74 (0,000)	HOMO→LUMO+5 HOMO-5→LUMO+5	47 a→50 b 44 a→50 b	$d_{z^2}\rightarrow \pi^*$(bpy)
12 ^{1}B	3,82 (0,000)	HOMO-3→LUMO+4 HOMO→LUMO+8	45 b→49 a 47 a→51 b	$d_{xz}\rightarrow \pi^*$(bpy) $d_{z^2}\rightarrow \pi^*$(bpy)
13 ^{1}B	3,82 (0,057)	HOMO-3→LUMO+4 HOMO→LUMO+8	45 b→49 a 47 a→51 b	$d_{xz}\rightarrow \pi^*$(bpy) $d_{z^2}\rightarrow \pi^*$(bpy)

14 ^1B	3,97 (0,000)	HOMO-4→LUMO+5 HOMO-3→LUMO+6	45 a→50 b 45 b→50 a	$d_{x^2-y^2}$→π*(bpy) d_{xz}→π*(bpy)
15 ^1B	4,01 (0,002)	HOMO-3→LUMO+6 HOMO-4→LUMO+5	45 b→50 a 45 a→50 b	d_{xz}→π*(bpy) $d_{x^2-y^2}$→π*(bpy)
16 ^1B	4,08 (0,005)	HOMO-4→LUMO+8 HOMO-3→LUMO+7	45 a→51 b 45 b→51 a	$d_{x^2-y^2}$→π*(bpy) d_{xz}→π*(bpy)
17 ^1B	4,09 (0,002)	HOMO-3→LUMO+7 HOMO-4→LUMO+8	45 b→51 a 45 a→51 b	d_{xz}→π*(bpy) $d_{x^2-y^2}$→π*(bpy)
18 ^1B	4,38 (0,001)	HOMO-4,HOMO→LUMO+21,LUMO+22 HOMO-5,HOMO-4→LUMO+21,LUMO+22	45 a,47 a→59 a,57 b 44 a,45 a→59 a,57 b	$d_{x^2-y^2}$,d_{z^2}→$d^*_{z^2}$,$d^*_{x^2-y^2}$ d_{z^2},$d_{x^2-y^2}$→$d^*_{z^2}$,$d^*_{x^2-y^2}$
19 ^1B	4,42 (0,274)	HOMO-2→LUMO HOMO-2→LUMO+2	46 a→47 b 46 a→48 b	[π(bpy),$d_{x^2-y^2}$]→π*(bpy)
20 ^1B	4,49 (0,821)	HOMO-1→LUMO+1 HOMO-2→LUMO	46 b→48 a 46 a→47 b	[π(bpy),d_{xz}]→π*(bpy) [π(bpy),$d_{x^2-y^2}$]→π*(bpy)
21 ^1B	4,83 (0,000)	HOMO-4,HOMO→LUMO+21,LUMO+22 HOMO-5,HOMO-4→LUMO+21,LUMO+22	45 a,47 a→59 a,57 b 44 a,45 a→59 a,57 b	$d_{x^2-y^2}$,d_{z^2}→$d^*_{z^2}$,$d^*_{x^2-y^2}$ d_{z^2},$d_{x^2-y^2}$→$d^*_{z^2}$,$d^*_{x^2-y^2}$
22 ^1B	4,91 (0,001)	HOMO-3,HOMO-2→LUMO,LUMO+22 HOMO-1,HOMO→LUMO+1,LUMO+21	45 b,46 a→47 b,57 b 46 b,47 a→48 a,59 a	d_{xz},[π(bpy),$d_{x^2-y^2}$]→π*(bpy),$d^*_{x^2-y^2}$ [π(bpy),d_{xz}],d_{z^2}→π*(bpy),$d^*_{z^2}$
23 ^1B	4,95 (0,000)	HOMO-2,HOMO→LUMO,LUMO+21 HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+21	46 a,47 a→47 b,59 a 47 a,47 a→47 b,59 a	[π(bpy),$d_{x^2-y^2}$],d_{z^2}→π*(bpy),$d^*_{z^2}$ d_{z^2},d_{z^2}→π*(bpy),$d^*_{z^2}$
24 ^1B	5,00 (0,009)	HOMO-8→LUMO+1 HOMO-1→LUMO+4	43 b→48 a 46 b→49 a	π(bpy)→π*(bpy) [π(bpy),d_{xz}]→π*(bpy)
25 ^1B	5,02 (0,000)	HOMO-5,HOMO-1→LUMO+2,LUMO+22 HOMO-2,HOMO→LUMO+1,LUMO+22	44 a,46 b→48 b,57 b 46 a,47 a→48 a,57 b	d_{z^2},[π(bpy),d_{xz}]→π*(bpy),$d^*_{x^2-y^2}$ [π(bpy),$d_{x^2-y^2}$],d_{z^2}→π*(bpy),$d^*_{x^2-y^2}$

Tabelle 50: Singulett DFT/MRCI-R Symmetrie B

Zustand C2v	DFT/MRCI E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
1 ^{1}A	0,00			
1 ^{1}B	1,77 (0,000)	HOMO→LUMO+22; HOMO-5→LUMO+22	47 a→57 b; 44 a→57 b	d_{z^2}→$d^*_{x^2-y^2}$; d_{z^2}→$d^*_{x^2-y^2}$
2 ^{1}B	1,97 (0,000)	HOMO-4→LUMO+22; HOMO-3→LUMO+21	45 a→57 b; 45 b→59 a	$d_{x^2-y^2}$→$d^*_{x^2-y^2}$; d_{xz}→$d^*_{z^2}$
3 ^{1}B	2,29 (0,002)	HOMO→LUMO; HOMO-5→LUMO	47 a→47 b; 44 a→47 b	d_{z^2}→π*(bpy); d_{z^2}→π*(bpy)
4 ^{1}B	2,39 (0,000)	HOMO→LUMO+2; HOMO-5→LUMO+2	47 a→48 b; 44 a→48 b	d_{z^2}→π*(bpy); d_{z^2}→π*(bpy)
5 ^{1}B	2,51 (0,023)	HOMO-3→LUMO+1; HOMO-4→LUMO	45 b→48 a; 45 a→47 b	d_{xz}→π*(bpy); $d_{x^2-y^2}$→π*(bpy)
6 ^{1}B	2,52 (0,001)	HOMO-4→LUMO; HOMO-3→LUMO+1	45 a→47 b; 45 b→48 a	$d_{x^2-y^2}$→π*(bpy); d_{xz}→π*(bpy)
7 ^{1}B	2,64 (0,046)	HOMO-4→LUMO+2; HOMO-2→LUMO+2	45 a→48 b; 46 a→48 b	$d_{x^2-y^2}$→π*(bpy); [π(bpy),$d_{x^2-y^2}$]→π*(bpy)
8 ^{1}B	2,77 (0,005)	HOMO-3→LUMO+21; HOMO-4→LUMO+22	45 b→59 a; 45 a→57 b	d_{xz}→$d^*_{z^2}$; $d_{x^2-y^2}$→$d^*_{x^2-y^2}$
9 ^{1}B	3,26 (0,008)	HOMO→LUMO+3; HOMO-5→LUMO+3	47 a→49 b; 44 a→49 b	d_{z^2}→π*(bpy); d_{z^2}→π*(bpy)
10 ^{1}B	3,50 (0,010)	HOMO-4→LUMO+3; HOMO-2→LUMO+3	45 a→49 b; 46 a→49 b	$d_{x^2-y^2}$→π*(bpy); [π(bpy),$d_{x^2-y^2}$]→π*(bpy)
11 ^{1}B	3,61 (0,000)	HOMO→LUMO+5; HOMO-5→LUMO+5	47 a→50 b; 44 a→50 b	d_{z^2}→π*(bpy); d_{z^2}→π*(bpy)
12 ^{1}B	3,71 (0,018)	HOMO-3→LUMO+4; HOMO-1→LUMO+4	45 b→49 a; 46 b→49 a	d_{xz}→π*(bpy); [π(bpy),d_{xz}]→π*(bpy)
13 ^{1}B	3,72 (0,034)	HOMO→LUMO+8; HOMO-5→LUMO+8	47 a→51 b; 44 a→51 b	d_{z^2}→π*(bpy); d_{z^2}→π*(bpy)

14 ^{1}B	3,81 (0,000)	HOMO-4→LUMO+5; HOMO-3→LUMO+6	45 a→50 b; 45 b→50 a	$d_{x^2-y^2}$→π*(bpy); d_{xz}→π*(bpy)
15 ^{1}B	3,86 (0,000)	HOMO-3→LUMO+6; HOMO-4→LUMO+5	45 b→50 a; 45 a→50 b	d_{xz}→π*(bpy); $d_{x^2-y^2}$→π*(bpy)
16 ^{1}B	3,95 (0,009)	HOMO-3→LUMO+7; HOMO-1→LUMO+7	45 b→51 a; 46 b→51 a	d_{xz}→π*(bpy); [π(bpy),d_{xz}]→π*(bpy)
17 ^{1}B	3,96 (0,003)	HOMO-4→LUMO+8; HOMO-2→LUMO+8	45 a→51 b; 46 a→51 b	$d_{x^2-y^2}$→π*(bpy); [π(bpy),$d_{x^2-y^2}$]→π*(bpy)
18 ^{1}B	4,23 (0,293)	HOMO-2→LUMO+2; HOMO-2→LUMO	46 a→48 b; 46 a→47 b	[π(bpy),$d_{x^2-y^2}$]→π*(bpy); [π(bpy),$d_{x^2-y^2}$]→π*(bpy)
19 ^{1}B	4,30 (0,873)	HOMO-1→LUMO+1; HOMO-2,HOMO→LUMO,	46 b→48 a; 46 a,47 a→47 b,	[π(bpy),d_{xz}]→π*(bpy); [π(bpy),$d_{x^2-y^2}$],d_{z^2}→π*(bpy),
20 ^{1}B	4,60 (0,000)	HOMO-5,HOMO→LUMO+21,LUMO+22; HOMO-4,HOMO→LUMO+22,LUMO+22	44 a,47 a→59 a,57 b; 45 a,47 a→57 b,57 b	d_{z^2},d_{z^2}→$d^*_{z^2}$,$d^*_{x^2-y^2}$; $d_{x^2-y^2}$,d_{z^2}→$d^*_{x^2-y^2}$,$d^*_{x^2-y^2}$
21 ^{1}B	4,73 (0,000)	HOMO-3,HOMO→LUMO+21,LUMO+22; HOMO-3,HOMO→LUMO+22,LUMO+21	45 b,47 a→59 a,57 b; 45 b,47 a→57 b,59 a	d_{xz},d_{z^2}→$d^*_{z^2}$,$d^*_{x^2-y^2}$; d_{xz},d_{z^2}→$d^*_{x^2-y^2}$,$d^*_{z^2}$
22 ^{1}B	4,80 (0,021)	HOMO-2→LUMO+2; HOMO-5,HOMO→LUMO+1,LUMO+2	46 a→48 b; 44 a,47 a→48 a,48 b	[π(bpy),$d_{x^2-y^2}$]→π*(bpy); d_{z^2},d_{z^2}→π*(bpy),π*(bpy)
23 ^{1}B	4,81 (0,002)	HOMO-2→LUMO+2; HOMO-5→LUMO+1	46 a→48 b; 44 a→48 a	[π(bpy),$d_{x^2-y^2}$]→π*(bpy); d_{z^2}→π*(bpy)
24 ^{1}B	4,83 (0,003)	HOMO-5,HOMO→LUMO+1,LUMO+2; HOMO-2→LUMO+2	44 a,47 a→48 a,48 b; 46 a→48 b	d_{z^2},d_{z^2}→π*(bpy),π*(bpy); [π(bpy),$d_{x^2-y^2}$]→π*(bpy)
25 ^{1}B	4,90 (0,015)	HOMO-5→LUMO; HOMO→LUMO	44 a→47 b; 47 a→47 b	d_{z^2}→π*(bpy); d_{z^2}→π*(bpy)

7.1.6 Bipyridindicarbonyldichloridoruthenium(II) *trans*(Cl)-Ru(bpy)$Cl_2(CO)_2$

Tabelle 51: Singulett DFT/MRCI-S

Zustand C_{2v}	DFT/MRCI E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
1 $^1A_1$	0,00	[GS]		
1 $^1B_2$	2,69 (0,001)	HOMO→LUMO	6 a_2→10 b_1	[π(Cl),d_{yz}]→π*(bpy)
2 $^1A_1$	2,81 (0,028)	HOMO-1→LUMO	9 b_1→10 b_1	[σ(Cl),d_{xz}]→π*(bpy)
1 $^1A_2$	2,84 (0,000)	HOMO→LUMO+4	6 a_2→22 a_1	[π(Cl),d_{yz}]→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)]
1 $^1B_1$	2,92 (0,005)	HOMO-1→LUMO+4	9 b_1→22 a_1	[σ(Cl),d_{xz}]→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)]
2 $^1B_1$	3,56 (0,003)	HOMO→LUMO+3	6 a_2→18 b_2	[π(Cl),d_{yz}]→[σ*(CO),d^*_{xy}]
2 $^1B_2$	3,68 (0,000)	HOMO→LUMO+1	6 a_2→11 b_1	[π(Cl),d_{yz}]→π*(bpy)
2 $^1A_2$	3,75 (0,000)	HOMO-1→LUMO+3	9 b_1→18 b_2	[σ(Cl),d_{xz}]→[σ*(CO),d^*_{xy}]
3 $^1A_1$	3,80 (0,005)	HOMO-1→LUMO+1	9 b_1→11 b_1	[σ(Cl),d_{xz}]→π*(bpy)
4 $^1A_1$	3,89 (0,014)	HOMO→LUMO+2	6 a_2→7 a_2	[π(Cl),d_{yz}]→π*(bpy)
3 $^1B_2$	3,99 (0,016)	HOMO-1→LUMO+2 HOMO-4→LUMO	9 b_1→7 a_2 5 a_2→10 b_1	[σ(Cl),d_{xz}]→π*(bpy) π(bpy)→π*(bpy)
3 $^1B_1$	3,99 (0,001)	HOMO-2→LUMO	21 a_1→10 b_1	σ(Cl)→π*(bpy)
3 $^1A_2$	4,00 (0,000)	HOMO-3→LUMO	17 b_2→10 b_1	π(Cl)→π*(bpy)
4 $^1B_2$	4,09 (0,328)	HOMO-4→LUMO HOMO-1→LUMO+2	5 a_2→10 b_1 9 b_1→7 a_2	π(bpy)→π*(bpy) [σ(Cl),d_{xz}]→π*(bpy)
4 $^1B_1$	4,30 (0,000)	HOMO-6→LUMO	20 a_1→10 b_1	[$d_{x^2-y^2}$,σ(CO)]→π*(bpy)

5 $^1A_1$	4,34 (0,021)	HOMO-5→LUMO HOMO-8→LUMO	8 b_1→10 b_1 7 b_1→10 b_1	σ(Cl)→π*(bpy) [d_{xz},σ(Cl)]→π*(bpy)
4 $^1A_2$	4,37 (0,000)	HOMO→LUMO+7 HOMO-7→LUMO+7	6 a_2→23 a_1 4 a_2→23 a_1	[π(Cl),d_{yz}]→[$d^*_{x^2-y^2}$,σ*(CO)] [d_{yz},π(Cl)]→[$d^*_{x^2-y^2}$,σ*(CO)]
5 $^1B_2$	4,37 (0,009)	HOMO→LUMO+5 HOMO-3→LUMO+4	6 a_2→12 b_1 17 b_2→22 a_1	[π(Cl),d_{yz}]→[π*(CO),d^*_{xz}] π(Cl)→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)]
6 $^1A_1$	4,46 (0,003)	HOMO-2→LUMO+4	21 a_1→22 a_1	σ(Cl)→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)]
6 $^1B_2$	4,51 (0,003)	HOMO-3→LUMO+4 HOMO→LUMO+5	17 b_2→22 a_1 6 a_2→12 b_1	π(Cl)→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)] [π(Cl),d_{yz}]→[π*(CO),d^*_{xz}]
5 $^1B_1$	4,59 (0,000)	HOMO-1→LUMO+7	9 b_1→23 a_1	[σ(Cl),d_{xz}]→[$d^*_{x^2-y^2}$,σ*(CO)]
7 $^1A_1$	4,63 (0,003)	HOMO-1→LUMO+5 HOMO-6→LUMO+4	9 b_1→12 b_1 20 a_1→22 a_1	[σ(Cl),d_{xz}]→[π*(CO),d^*_{xz}] [$d_{x^2-y^2}$,σ(CO)]→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)]
7 $^1B_2$	4,65 (0,034)	HOMO-7→LUMO HOMO-3→LUMO+4	4 a_2→10 b_1 17 b_2→22 a_1	[d_{yz},π(Cl)]→π*(bpy) π(Cl)→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)]
6 $^1B_1$	4,66 (0,000)	HOMO-4,HOMO→LUMO,LUMO+4 HOMO-4,HOMO→LUMO+4,LUMO+4	5 a_2,6 a_2→10 b_1,22 a_1 5 a_2,6 a_2→22 a_1,22 a_1	π(bpy),[π(Cl),d_{yz}]→π*(bpy),[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)] π(bpy),[π(Cl),d_{yz}]→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)],[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)]
5 $^1A_2$	4,73 (0,000)	HOMO-4,HOMO-1→LUMO,LUMO+4 HOMO-4,HOMO-1→LUMO+4,LUMO+4	5 a_2,9 b_1→10 b_1,22 a_1 5 a_2,9 b_1→22 a_1,22 a_1	π(bpy),[σ(Cl),d_{xz}]→π*(bpy),[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)] π(bpy),[σ(Cl),d_{xz}]→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)],[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)]
7 $^1B_1$	4,75 (0,000)	HOMO→LUMO+9 HOMO→LUMO+14	6 a_2→19 b_2 6 a_2→21 b_2	[π(Cl),d_{yz}]→Ry-py [π(Cl),d_{yz}]→Ry
8 $^1A_1$	4,80 (0,017)	HOMO-5→LUMO HOMO-8→LUMO	8 b_1→10 b_1 7 b_1→10 b_1	σ(Cl)→π*(bpy) [d_{xz},σ(Cl)]→π*(bpy)
6 $^1A_2$	4,87 (0,000)	HOMO-1→LUMO+9 HOMO-1→LUMO+14	9 b_1→19 b_2 9 b_1→21 b_2	[σ(Cl),d_{xz}]→Ry-py [σ(Cl),d_{xz}]→Ry

8 $^1B_2$	4,89 (0,003)	HOMO-6→LUMO+3	20 a_1→18 b_2	[$d_{x^2-y^2}$,σ(CO)]→[σ*(CO),d^*_{xy}]
9 $^1A_1$	4,95 (0,103)	HOMO-6→LUMO+4 HOMO-8→LUMO	20 a_1→22 a_1 7 b_1→10 b_1	[$d_{x^2-y^2}$,σ(CO)]→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)] [d_{xz},σ(Cl)]→π*(bpy)
8 $^1B_1$	4,98 (0,001)	HOMO-2→LUMO+1	21 a_1→11 b_1	σ(Cl)→π*(bpy)
7 $^1A_2$	4,99 (0,000)	HOMO-3→LUMO+1	17 b_2→11 b_1	π(Cl)→π*(bpy)
10 $^1A_1$	5,01 (0,024)	HOMO-6→LUMO+4 HOMO-8→LUMO	20 a_1→22 a_1 7 b_1→10 b_1	[$d_{x^2-y^2}$,σ(CO)]→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)] [d_{xz},σ(Cl)]→π*(bpy)
9 $^1B_2$	5,05 (0,187)	HOMO-4→LUMO+1 HOMO-7→LUMO	5 a_2→11 b_1 4 a_2→10 b_1	π(bpy)→π*(bpy) [d_{yz},π(Cl)]→π*(bpy)
9 $^1B_1$	5,13 (0,027)	HOMO-8→LUMO+4 HOMO-5→LUMO+4	7 b_1→22 a_1 8 b_1→22 a_1	[d_{xz},σ(Cl)]→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)] σ(Cl)→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)]
8 $^1A_2$	5,14 (0,000)	HOMO-7→LUMO+4	4 a_2→22 a_1	[d_{yz},π(Cl)]→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)]
11 $^1A_1$	5,16 (0,002)	HOMO→LUMO+10 HOMO-6→LUMO+4	6 a_2→9 a_2 20 a_1→22 a_1	[π(Cl),d_{yz}]→[d^*_{yz};π*(CO)] [$d_{x^2-y^2}$,σ(CO)]→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)]
9 $^1A_2$	5,22 (0,000)	HOMO-2→LUMO+2	21 a_1→7 a_2	σ(Cl)→π*(bpy)
10 $^1B_1$	5,23 (0,003)	HOMO-3→LUMO+2	17 b_2→7 a_2	π(Cl)→π*(bpy)
10 $^1B_2$	5,28 (0,022)	HOMO-1→LUMO+10	9 b_1→9 a_2	[σ(Cl),d_{xz}]→[d^*_{yz};π*(CO)]
10 $^1A_2$	5,50 (0,000)	HOMO-6→LUMO+2	20 a_1→7 a_2	[$d_{x^2-y^2}$,σ(CO)]→π*(bpy)

Tabelle 52: Singulett DFT/MRCI-R

Zustand C_{2v}	DFT/MRCI E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
1 $^1A_1$	0,000	[GS]		
1 $^1B_2$	2,69 (0,001)	HOMO→LUMO	6 a_2→10 b_1	[π(Cl),d_{yz}]→π*(bpy)
2 $^1A_1$	2,80 (0,027)	HOMO-1→LUMO HOMO-8→LUMO	9 b_1→10 b_1 7 b_1→10 b_1	[σ(Cl),d_{xz}]→π*(bpy) [d_{xz},σ(Cl)]→π*(bpy)
1 $^1A_2$	2,99 (0,000)	HOMO→LUMO+4	6 a_2→22 a_1	[π(Cl),d_{yz}]→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)]
1 $^1B_1$	3,07 (0,006)	HOMO-1→LUMO+4	9 b_1→22 a_1	[σ(Cl),d_{xz}]→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)]
2 $^1B_1$	3,60 (0,003)	HOMO→LUMO+3	6 a_2→18 b_2	[π(Cl),d_{yz}]→[σ*(CO),d^*_{xy}]
2 $^1B_2$	3,63 (0,001)	HOMO→LUMO+1	6 a_2→11 b_1	[π(Cl),d_{yz}]→π*(bpy)
3 $^1A_1$	3,75 (0,005)	HOMO-1→LUMO+1	9 b_1→11 b_1	[σ(Cl),d_{xz}]→π*(bpy)
2 $^1A_2$	3,78 (0,000)	HOMO-1→LUMO+3	9 b_1→18 b_2	[σ(Cl),d_{xz}]→[σ*(CO),d^*_{xy}]
4 $^1A_1$	3,86 (0,015)	HOMO→LUMO+2	6 a_2→7 a_2	[π(Cl),d_{yz}]→π*(bpy)
3 $^1B_1$	3,96 (0,001)	HOMO-2→LUMO	21 a_1→10 b_1	σ(Cl)→π*(bpy)
3 $^1B_2$	3,96 (0,000)	HOMO-1→LUMO+2	9 b_1→7 a_2	[σ(Cl),d_{xz}]→π*(bpy)
3 $^1A_2$	3,97 (0,000)	HOMO-3→LUMO	17 b_2→10 b_1	π(Cl)→π*(bpy)
4 $^1B_2$	4,14 (0,350)	HOMO-4→LUMO	5 a_2→10 b_1	π(bpy)→π*(bpy)
5 $^1A_1$	4,30 (0,033)	HOMO-5→LUMO HOMO-8→LUMO	8 b_1→10 b_1 7 b_1→10 b_1	σ(Cl)→π*(bpy) [d_{xz},σ(Cl)]→π*(bpy)
5 $^1B_2$	4,34 (0,019)	HOMO→LUMO+5 HOMO-3→LUMO+4	6 a_2→12 b_1 17 b_2→22 a_1	[π(Cl),d_{yz}]→[π*(CO),d^*_{xz}] π(Cl)→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)]
4 $^1B_1$	4,38 (0,000)	HOMO-6→LUMO	20 a_1→10 b_1	[$d_{x^2-y^2}$,σ(CO)]→π*(bpy)
4 $^1A_2$	4,39 (0,000)	HOMO→LUMO+7	6 a_2→23 a_1	[π(Cl),d_{yz}]→[$d^*_{x^2-y^2}$,σ*(CO)]

6 $^1A_1$	4,44 (0,004)	HOMO-2→LUMO+4 HOMO-1→LUMO+5	21 a_1→22 a_1 9 b_1→12 b_1	σ(Cl)→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)] [σ(Cl),d_{xz}]→[π*(CO),d^*_{xz}]
6 $^1B_2$	4,48 (0,000)	HOMO-3→LUMO+4 HOMO-7→LUMO	17 b_2→22 a_1 4 a_2→10 b_1	π(Cl)→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)] [d_{yz},π(Cl)]→π*(bpy)
7 $^1A_1$	4,59 (0,005)	HOMO-1→LUMO+5	9 b_1→12 b_1	[σ(Cl),d_{xz}]→[π*(CO),d^*_{xz}]
5 $^1B_1$	4,60 (0,000)	HOMO-1→LUMO+7	9 b_1→23 a_1	[σ(Cl),d_{xz}]→[$d^*_{x^2-y^2}$,σ*(CO)]
7 $^1B_2$	4,62 (0,021)	HOMO-7→LUMO HOMO-3→LUMO+4	4 a_2→10 b_1 17 b_2→22 a_1	[d_{yz},π(Cl)]→π*(bpy) π(Cl)→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)]
8 $^1A_1$	4,74 (0,003)	HOMO-8→LUMO HOMO-5→LUMO	7 b_1→10 b_1 8 b_1→10 b_1	[d_{xz},σ(Cl)]→π*(bpy) σ(Cl)→π*(bpy)
6 $^1B_1$	4,77 (0,000)	HOMO→LUMO+9 HOMO→LUMO+12	6 a_2→19 b_2 6 a_2→20 b_2	[π(Cl),d_{yz}]→Ry-py [π(Cl),d_{yz}]→Ry-d_{xy}
5 $^1A_2$	4,89 (0,000)	HOMO-1→LUMO+9	9 b_1→19 b_2	[σ(Cl),d_{xz}]→Ry-py
7 $^1B_1$	4,90 (0,000)	HOMO-2→LUMO+1	21 a_1→11 b_1	σ(Cl)→π*(bpy)
6 $^1A_2$	4,91 (0,000)	HOMO-3→LUMO+1	17 b_2→11 b_1	π(Cl)→π*(bpy)
9 $^1A_1$	4,94 (0,138)	HOMO-8→LUMO HOMO-4→LUMO+2	7 b_1→10 b_1 5 a_2→7 a_2	[d_{xz},σ(Cl)]→π*(bpy) π(bpy)→π*(bpy)
8 $^1B_2$	4,95 (0,000)	HOMO-6→LUMO+3 HOMO-1→LUMO+10	20 a_1→18 b_2 9 b_1→9 a_2	[$d_{x^2-y^2}$,σ(CO)]→[σ*(CO),d^*_{xy}] [σ(Cl),d_{xz}]→[d^*_{yz};π*(CO)]
10 $^1A_1$	5,00 (0,000)	HOMO→LUMO+10 HOMO-6→LUMO+4	6 a_2→9 a_2 20 a_1→22 a_1	[π(Cl),d_{yz}]→[d^*_{yz};π*(CO)] [$d_{x^2-y^2}$,σ(CO)]→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)]
9 $^1B_2$	5,04 (0,204)	HOMO-4→LUMO+1 HOMO-11→LUMO	5 a_2→11 b_1 3 a_2→10 b_1	π(bpy)→π*(bpy) [d_{yz},n,π(bpy)]→π*(bpy)
11 $^1A_1$	5,12 (0,000)	HOMO-3,HOMO→LUMO,LUMO+4 HOMO-6→LUMO+4	17 b_2,6 a_2→10 b_1,22 a_1 20 a_1→22 a_1	π(Cl),[π(Cl),d_{yz}]→π*(bpy),[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)] [$d_{x^2-y^2}$,σ(CO)]→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)]
7 $^1A_2$	5,14 (0,000)	HOMO-2→LUMO+2	21 a_1→7 a_2	σ(Cl)→π*(bpy)

8 $^1B_1$	5,15 (0,053)	HOMO-8→LUMO+4 HOMO-5→LUMO+4	7 b_1→22 a_1 8 b_1→22 a_1	[d_{xz},σ(Cl)]→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)] σ(Cl)→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)]
8 $^1A_2$	5,15 (0,000)	HOMO-7→LUMO+4 HOMO-2→LUMO+2	4 a_2→22 a_1 21 a_1→7 a_2	[d_{yz},π(Cl)]→[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)] σ(Cl)→π*(bpy)
9 $^1B_1$	5,15 (0,008)	HOMO-3→LUMO+2	17 b_2→7 a_2	π(Cl)→π*(bpy)
10 $^1B_2$	5,23 (0,031)	HOMO-1→LUMO+10 HOMO-6→LUMO+3	9 b_1→9 a_2 20 a_1→18 b_2	[σ(Cl),d_{xz}]→[d^*_{yz};π*(CO)] [$d_{x^2-y^2}$,σ(CO)]→[σ*(CO),d^*_{xy}]
10 $^1B_1$	5,35 (0,002)	HOMO-6→LUMO+1 HOMO-6→LUMO	20 a_1→11 b_1 20 a_1→10 b_1	[$d_{x^2-y^2}$,σ(CO)]→π*(bpy) [$d_{x^2-y^2}$,σ(CO)]→π*(bpy)
9 $^1A_2$	5,54 (0,000)	HOMO-6→LUMO+2	20 a_1→7 a_2	[$d_{x^2-y^2}$,σ(CO)]→π*(bpy)
10 $^1A_2$	5,61 (0,000)	HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO+4	9 b_1,6 a_2→10 b_1,22 a_1	[σ(Cl),d_{xz}],[π(Cl),d_{yz}]→π*(bpy),[$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)]

7.1.7 Pentaammin(1-methyl-4,4´-bipyridin)ruthenium(III) $[Ru(NH_3)_5(1\text{-}CH_3\text{-}4,4'\text{-bpy})]^{3+}$

Tabelle 53: Singulett DFT/MRCI-S

Zustand Cs	DFT/MRCI E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
1 ¹A'	0,00	[GS]		
1 ¹A''	2,61 (0,000)	HOMO→LUMO+9 HOMO-2→LUMO+8	18 a''→44 a' 39 a'→24 a''	d_{yz}→$d^*_{z^2}$ d_{xz}→Ry-d_{xy}
2 ¹A''	2,65 (0,000)	HOMO-2→LUMO HOMO-1→LUMO+8	39 a'→19 a'' 40 a'→24 a''	d_{xz}→π*(L) d_{xy}→Ry-d_{xy}
2 ¹A'	2,66 (0,007)	HOMO-2→LUMO+9 HOMO→LUMO+8	39 a'→44 a' 18 a''→24 a''	d_{xz}→$d^*_{z^2}$ d_{yz}→Ry-d_{xy}
3 ¹A'	2,66 (0,340)	HOMO→LUMO	18 a''→19 a''	d_{yz}→π*(L)
3 ¹A''	2,71 (0,000)	HOMO-1→LUMO+8 HOMO-2→LUMO	40 a'→24 a'' 39 a'→19 a''	d_{xy}→Ry-d_{xy} d_{xz}→π*(L)
4 ¹A''	2,72 (0,000)	HOMO-1→LUMO	40 a'→19 a''	d_{xy}→π*(L)
4 ¹A'	3,38 (0,000)	HOMO→LUMO+8 HOMO-2→LUMO+9	18 a''→24 a'' 39 a'→44 a'	d_{yz}→Ry-d_{xy} d_{xz}→$d^*_{z^2}$
5 ¹A'	3,4 (0,004)	HOMO-1→LUMO+9 HOMO-1→LUMO+7	40 a'→44 a' 40 a'→43 a'	d_{xy}→$d^*_{z^2}$ d_{xy}→Ry-pz
5 ¹A''	3,47 (0,000)	HOMO-2→LUMO+8 HOMO-2→LUMO+16	39 a'→24 a'' 39 a'→26 a''	d_{xz}→Ry-d_{xy} d_{xz}→Ry-d_{xy}
6 ¹A'	3,78 (0,000)	HOMO→LUMO+1	18 a''→20 a''	d_{yz}→π*(L)
6 ¹A''	3,9 (0,000)	HOMO-3,HOMO-1→LUMO,LUMO+8 HOMO-3,HOMO-1→LUMO+8,LUMO+8	17 a'',40 a'→19 a'',24 a'' 17 a'',40 a'→24 a'',24 a''	π(L),d_{xy}→π*(L),Ry-d_{xy} π(L),d_{xy}→Ry-d_{xy},Ry-d_{xy}
7 ¹A''	3,99 (0,000)	HOMO-5,HOMO-1→LUMO,LUMO+8 HOMO-4,HOMO-1→LUMO+8,LUMO+8	15 a'',40 a'→19 a'',24 a'' 16 a'',40 a'→24 a'',24 a''	π(L),d_{xy}→π*(L),Ry-d_{xy} π(L),d_{xy}→Ry-d_{xy},Ry-d_{xy}

8 ¹A''	4,09 (0,000)	HOMO-2→LUMO+1 HOMO-2→LUMO+4	39 a'→20 a'' 39 a'→22 a''	d_{xz}→π*(L) d_{xz}→π*(L)
9 ¹A''	4,12 (0,000)	HOMO-1→LUMO+1 HOMO-1→LUMO+4	40 a'→20 a'' 40 a'→22 a''	d_{xy}→π*(L) d_{xy}→π*(L)
10 ¹A''	4,17 (0,000)	HOMO-3,HOMO-2→LUMO,LUMO+8 HOMO-3,HOMO-2→LUMO+8,LUMO+8	17 a'',39 a'→19 a'',24 a'' 17 a'',39 a'→24 a'',24 a''	π(L),d_{xz}→π*(L),Ry-d_{xy} π(L),d_{xz}→Ry-d_{xy},Ry-d_{xy}
11 ¹A''	4,24 (0,000)	HOMO-4,HOMO-1→LUMO,LUMO+8 HOMO-5,HOMO-1→LUMO+8,LUMO+8	16 a'',40 a'→19 a'',24 a'' 15 a'',40 a'→24 a'',24 a''	π(L),d_{xy}→π*(L),Ry-d_{xy} π(L),d_{xy}→Ry-d_{xy},Ry-d_{xy}
12 ¹A''	4,27 (0,000)	HOMO-5,HOMO-2→LUMO,LUMO+8 HOMO-4,HOMO-2→LUMO+8,LUMO+8	15 a'',39 a'→19 a'',24 a'' 16 a'',39 a'→24 a'',24 a''	π(L),d_{xz}→π*(L),Ry-d_{xy} π(L),d_{xz}→Ry-d_{xy},Ry-d_{xy}
7 ¹A'	4,3 (0,000)	HOMO-3,HOMO→LUMO,LUMO+8 HOMO-3,HOMO→LUMO+8,LUMO+8	17 a'',18 a''→19 a'',24 a'' 17 a'',18 a''→24 a'',24 a''	π(L),d_{yz}→π*(L),Ry-d_{xy} π(L),d_{yz}→Ry-d_{xy},Ry-d_{xy}
8 ¹A'	4,31 (0,044)	HOMO-3→LUMO HOMO-5→LUMO	17 a''→19 a'' 15 a''→19 a''	π(L)→π*(L) π(L)→π*(L)
13 ¹A''	4,31 (0,000)	HOMO→LUMO+2	18 a''→41 a'	d_{yz}→Ry-s
9 ¹A'	4,42 (0,000)	HOMO-1→LUMO+2	40 a'→41 a'	d_{xy}→Ry-s
10 ¹A'	4,44 (0,000)	HOMO-5,HOMO→LUMO,LUMO+8	15 a'',18 a''→19 a'',24 a''	π(L),d_{yz}→π*(L),Ry-d_{xy}
11 ¹A'	4,47 (0,000)	HOMO-2→LUMO+2	39 a'→41 a'	d_{xz}→Ry-s
14 ¹A''	4,52 (0,000)	HOMO-4,HOMO-2→LUMO,LUMO+8 HOMO-5,HOMO-2→LUMO+8,LUMO+8	16 a'',39 a'→19 a'',24 a'' 15 a'',39 a'→24 a'',24 a''	π(L),d_{xz}→π*(L),Ry-d_{xy} π(L),d_{xz}→Ry-d_{xy},Ry-d_{xy}
12 ¹A'	4,54 (0,088)	HOMO-5→LUMO HOMO-3→LUMO	15 a''→19 a'' 17 a''→19 a''	π(L)→π*(L) π(L)→π*(L)
13 ¹A'	4,31 (0,014)	HOMO→LUMO+3	18 a''→21 a''	d_{yz}→π*(L)
14 ¹A'	4,63 (0,007)	HOMO→LUMO+3	18 a''→21 a''	d_{yz}→π*(L)
15 ¹A''	4,65 (0,000)	HOMO-3,HOMO-1→LUMO+4,LUMO+8 HOMO-5,HOMO-1→LUMO+8,LUMO+8	17 a'',40 a'→22 a'',24 a'' 15 a'',40 a'→24 a'',24 a''	π(L),d_{xy}→π*(L),Ry-d_{xy} π(L),d_{xy}→Ry-d_{xy},Ry-d_{xy}

15 ¹A'	4,69 (0,000)	HOMO-3,HOMO-2→LUMO,LUMO+9	17 a",39 a'→19 a",44 a'	π(L),d_{xz}→π*(L),$d^*_{z^2}$
16 ¹A"	4,73 (0,000)	HOMO-3,HOMO-1→LUMO+1,LUMO+8 HOMO-3,HOMO-1→LUMO+8,LUMO+8	17 a",40 a'→20 a",24 a" 17 a",40 a'→24 a",24 a"	π(L),d_{xy}→π*(L),Ry-d_{xy} π(L),d_{xy}→Ry-d_{xy},Ry-d_{xy}
17 ¹A"	4,77 (0,000)	HOMO-3,HOMO→LUMO,LUMO+9 HOMO-3,HOMO→LUMO+9,LUMO+9	17 a",18 a"→19 a",44 a' 17 a",18 a"→44 a',44 a'	π(L),d_{yz}→π*(L),$d^*_{z^2}$ π(L),d_{yz}→$d^*_{z^2}$,$d^*_{z^2}$
16 ¹A'	4,77 (0,507)	HOMO-4→LUMO HOMO-5→LUMO	16 a"→19 a" 15 a"→19 a"	π(L)→π*(L) π(L)→π*(L)
17 ¹A'	4,79 (0,004)	HOMO-3,HOMO-1→LUMO,LUMO+9 HOMO-3,HOMO-1→LUMO+9,LUMO+9	17 a",40 a'→19 a",44 a' 17 a",40 a'→44 a',44 a'	π(L),d_{xy}→π*(L),$d^*_{z^2}$ π(L),d_{xy}→$d^*_{z^2}$,$d^*_{z^2}$
18 ¹A'	4,8 (0,001)	HOMO-5,HOMO-2→LUMO,LUMO+9	15 a",39 a'→19 a",44 a'	π(L),d_{xz}→π*(L),$d^*_{z^2}$
18 ¹A"	4,85 (0,000)	HOMO-2→LUMO+3	39 a'→21 a"	d_{xz}→π*(L)
19 ¹A'	4,86 (0,001)	HOMO-5,HOMO-1→LUMO,LUMO+9 HOMO-4,HOMO-1→LUMO+9,LUMO+9	15 a",40 a'→19 a",44 a' 16 a",40 a'→44 a',44 a'	π(L),d_{xy}→π*(L),$d^*_{z^2}$ π(L),d_{xy}→$d^*_{z^2}$,$d^*_{z^2}$
19 ¹A"	4,88 (0,000)	HOMO-1→LUMO+3	40 a'→21 a"	d_{xy}→π*(L)
20 ¹A"	4,9 (0,000)	HOMO-5,HOMO→LUMO,LUMO+9	15 a",18 a"→19 a",44 a'	π(L),d_{yz}→π*(L),$d^*_{z^2}$
20 ¹A'	5,04 (0,000)	HOMO-4,HOMO-2→LUMO,LUMO+9 HOMO-5,HOMO-2→LUMO+9,LUMO+9	16 a",39 a'→19 a",44 a' 15 a",39 a'→44 a',44 a'	π(L),d_{xz}→π*(L),$d^*_{z^2}$ π(L),d_{xz}→$d^*_{z^2}$,$d^*_{z^2}$
21 ¹A'	5,14 (0,000)	HOMO-4,HOMO-1→LUMO,LUMO+9 HOMO-5,HOMO-1→LUMO+9,LUMO+9	16 a",40 a'→19 a",44 a' 15 a",40 a'→44 a',44 a'	π(L),d_{xy}→π*(L),$d^*_{z^2}$ π(L),d_{xy}→$d^*_{z^2}$,$d^*_{z^2}$

Tabelle 54: Singulett DFT/MRCI-R

Zustand C_{2v}	DFT/MRCI E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
1 ¹A'	0,00	[GS]		
2 ¹A'	2,61 (0,303)	HOMO→LUMO	18 a"→19 a"	d_{yz}→π*(L)
1 ¹A"	2,67 (0,000)	HOMO-2→LUMO	39 a'→19 a"	d_{xz}→π*(L)
2 ¹A"	2,72 (0,000)	HOMO-1→LUMO	40 a'→19 a"	d_{xy}→π*(L)
3 ¹A"	3 (0,000)	HOMO→LUMO+9 HOMO-2→LUMO+8	18 a"→44 a' 39 a'→24 a"	d_{yz}→$d^*_{z^2}$ d_{xz}→Ry-d_{xy}
3 ¹A'	3,04 (0,000)	HOMO-2→LUMO+9 HOMO→LUMO+8	39 a'→44 a' 18 a"→24 a"	d_{xz}→$d^*_{z^2}$ d_{yz}→Ry-d_{xy}
4 ¹A"	3,08 (0,000)	HOMO-1→LUMO+8 HOMO-1→LUMO+16	40 a'→24 a" 40 a'→26 a"	d_{xy}→Ry-d_{xy} d_{xy}→0
4 ¹A'	3,67 (0,000)	HOMO→LUMO+8 HOMO-2→LUMO+9	18 a"→24 a" 39 a'→44 a'	d_{yz}→Ry-d_{xy} d_{xz}→$d^*_{z^2}$
5 ¹A'	3,72 (0,002)	HOMO-1→LUMO+9 HOMO-1→LUMO+7	40 a'→44 a' 40 a'→43 a'	d_{xy}→$d^*_{z^2}$ d_{xy}→Ry-pz
5 ¹A"	3,76 (0,000)	HOMO-2→LUMO+8 HOMO-2→LUMO+16	39 a'→24 a" 39 a'→26 a"	d_{xz}→Ry-d_{xy} d_{xz}→0
6 ¹A'	3,83 (0,000)	HOMO→LUMO+1 HOMO→LUMO+8	18 a"→20 a" 18 a"→24 a"	d_{yz}→π*(L) d_{yz}→Ry-d_{xy}
6 ¹A"	4,03 (0,000)	HOMO-2→LUMO+1	39 a'→20 a"	d_{xz}→π*(L)
7 ¹A"	4,05 (0,000)	HOMO-1→LUMO+1	40 a'→20 a"	d_{xy}→π*(L)
7 ¹A'	4,35 (0,050)	HOMO-3→LUMO HOMO-5→LUMO	17 a"→19 a" 15 a"→19 a"	π(L)→π*(L) π(L)→π*(L)
8 ¹A"	4,46 (0,000)	HOMO→LUMO+2	18 a"→41 a'	d_{yz}→Ry-s

8 ^{1}A'	4,53 (0,000)	HOMO-1→LUMO+2	40 a'→41 a'	d_{xy}→Ry-s
9 ^{1}A'	4,54 (0,088)	HOMO-5→LUMO HOMO-3→LUMO	15 a"→19 a" 17 a"→19 a"	π(L)→π*(L) π(L)→π*(L)
10 ^{1}A'	4,57 (0,006)	HOMO→LUMO+3	18 a"→21 a"	d_{yz}→π*(L)
11 ^{1}A'	4,58 (0,002)	HOMO-2→LUMO+2	39 a'→41 a'	d_{xz}→Ry-s
12 ^{1}A'	4,7 (0,562)	HOMO-4→LUMO HOMO-5→LUMO	16 a"→19 a" 15 a"→19 a"	π(L)→π*(L) π(L)→π*(L)
9 ^{1}A"	4,71 (0,000)	HOMO-2→LUMO+3	39 a'→21 a"	d_{xz}→π*(L)
10 ^{1}A"	4,74 (0,000)	HOMO-1→LUMO+3	40 a'→21 a"	d_{xy}→π*(L)
13 ^{1}A'	5,01 (0,046)	HOMO→LUMO+4	18 a"→22 a"	d_{yz}→π*(L)
11 ^{1}A"	5,13 (0,000)	HOMO-2→LUMO+4 HOMO-1→LUMO+4	39 a'→22 a" 40 a'→22 a"	d_{xz}→π*(L) d_{xy}→π*(L)
12 ^{1}A"	5,14 (0,000)	HOMO-1→LUMO+4 HOMO-2→LUMO+4	40 a'→22 a" 39 a'→22 a"	d_{xy}→π*(L) d_{xz}→π*(L)
14 ^{1}A'	5,35 (0,000)	HOMO-2,HOMO→LUMO,LUMO+9 HOMO-2,HOMO→LUMO+9,LUMO+9	39 a',18 a"→19 a",44 a' 39 a',18 a"→44 a',44 a'	d_{xz},d_{yz}→π*(L),$d^*_{z^2}$ d_{xz},d_{yz}→$d^*_{z^2}$,$d^*_{z^2}$
13 ^{1}A"	5,43 (0,000)	HOMO→LUMO+5	18 a"→42 a'	d_{yz}→Ry-px
14 ^{1}A"	5,44 (0,000)	HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO+8 HOMO-1,HOMO→LUMO+8,LUMO+8	40 a',18 a"→19 a",24 a" 40 a',18 a"→24 a",24 a"	d_{xy},d_{yz}→π*(L),Ry-d_{xy} d_{xy},d_{yz}→Ry-d_{xy},Ry-d_{xy}
15 ^{1}A"	5,45 (0,000)	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+9	18 a",18 a"→19 a",44 a'	d_{yz},d_{yz}→π*(L),$d^*_{z^2}$
15 ^{1}A'	5,46 (0,001)	HOMO→LUMO+6	18 a"→23 a"	d_{yz}→Ry-py
16 ^{1}A'	5,47 (0,006)	HOMO-1→LUMO+5	40 a'→42 a'	d_{xy}→Ry-px
17 ^{1}A'	5,49 (0,000)	HOMO-2,HOMO-1→LUMO,LUMO+8 HOMO-1,HOMO→LUMO+8,LUMO+9	39 a',40 a'→19 a",24 a" 40 a',18 a"→24 a",44 a'	d_{xz},d_{xy}→π*(L),Ry-d_{xy} d_{xy},d_{yz}→Ry-d_{xy},$d^*_{z^2}$
18 ^{1}A'	5,53 (0,000)	HOMO-2→LUMO+5	39 a'→42 a'	d_{xz}→Ry-px

16 $^1A''$	5,54 (0,001)	HOMO-1→LUMO+6	40 a'→23 a''	d_{xy}→Ry-py
17 $^1A''$	5,61 (0,000)	HOMO-2→LUMO+6	39 a'→23 a''	d_{xz}→Ry-py
19 $^1A'$	5,62 (0,000)	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+8 HOMO,HOMO→LUMO+8,LUMO+8	18 a'',18 a''→19 a'',24 a'' 18 a'',18 a''→24 a'',24 a''	d_{yz},d_{yz}→π*(L),Ry-d_{xy} d_{yz},d_{yz}→Ry-d_{xy},Ry-d_{xy}
18 $^1A''$	5,7 (0,000)	HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO+8 HOMO-1,HOMO→LUMO+8,LUMO+8	40 a',18 a''→19 a'',24 a'' 40 a',18 a''→24 a'',24 a''	d_{xy},d_{yz}→π*(L),Ry-d_{xy} d_{xy},d_{yz}→Ry-d_{xy},Ry-d_{xy}
19 $^1A''$	5,75 (0,000)	HOMO-2,HOMO→LUMO,LUMO+8 HOMO-2,HOMO→LUMO+8,LUMO+8	39 a',18 a''→19 a'',24 a'' 39 a',18 a''→24 a'',24 a''	d_{xz},d_{yz}→π*(L),Ry-d_{xy} d_{xz},d_{yz}→Ry-d_{xy},Ry-d_{xy}
20 $^1A'$	5,75 (0,000)	HOMO-2,HOMO-1→LUMO,LUMO+8 HOMO-1,HOMO→LUMO+8,LUMO+9	39 a',40 a'→19 a'',24 a'' 40 a',18 a''→24 a'',44 a'	d_{xz},d_{xy}→π*(L),Ry-d_{xy} d_{xy},d_{yz}→Ry-d_{xy},$d^*_{z^2}$
21 $^1A'$	5,88 (0,001)	HOMO-4,HOMO→LUMO,LUMO HOMO,HOMO→LUMO,LUMO	16 a'',18 a''→19 a'',19 a'' 18 a'',18 a''→19 a'',19 a''	π(L),d_{yz}→π*(L),π*(L) d_{yz},d_{yz}→π*(L),π*(L)
20 $^1A''$	5,91 (0,002)	HOMO-7→LUMO	38 a'→19 a''	σ(NH3,L)→π*(L)

7.2 Anregungscharakteristik für die Aquakomplexe

7.2.1 $[V(H_2O)_6]^{3+}$

Tabelle 55:Singulett DFT/MRCI-S (b_{1g}^2)

Zustand Th	Zustand D2h	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
	$1\ ^1B_{1g}$	1,50	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+1; HOMO-5,HOMO→LUMO+1,LUMO+1	$3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$3\ b_{2g}$,$3\ b_{3g}$; $2\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$3\ b_{3g}$,$3\ b_{3g}$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{yz}]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$
$1\ ^1T_g$	$1\ ^1B_{2g}$	1,22	HOMO→LUMO+1; HOMO-5→LUMO+1	$3\ b_{1g}$→$3\ b_{3g}$; $2\ b_{1g}$→$3\ b_{3g}$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{yz}]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$
	$1\ ^1B_{3g}$	1,20	HOMO→LUMO; HOMO-5→LUMO	$3\ b_{1g}$→$3\ b_{2g}$; $2\ b_{1g}$→$3\ b_{2g}$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{yz}]$→$[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$

Tabelle 56: Triplett DFT/MRCI-S (b_{1g}^2)

Zustand T_h	Zustand D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
	$1\ ^1B_{1g}$	0,36	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+1; HOMO-5,HOMO→LUMO+1,LUMO+1	$3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$3\ b_{2g}$,$3\ b_{3g}$; $2\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$3\ b_{3g}$,$3\ b_{3g}$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{yz}]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$
$1\ ^3T_g$	$1\ ^1B_{2g}$	0,02	HOMO→LUMO+1; HOMO-5→LUMO+1	$3\ b_{1g}$→$3\ b_{3g}$; $2\ b_{1g}$→$3\ b_{3g}$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{yz}]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$
	$1\ ^1B_{3g}$	0,00	HOMO→LUMO; HOMO-5→LUMO	$3\ b_{1g}$→$3\ b_{2g}$; $2\ b_{1g}$→$3\ b_{2g}$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{yz}]$→$[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$
	$2\ ^1B_{1g}$	1,49	HOMO→LUMO+2; HOMO-5→LUMO+2	$3\ b_{1g}$→$7\ a_g$; $2\ b_{1g}$→$7\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{yz}]$→$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$
$2\ ^3T_g$	$2\ ^1B_{2g}$	2,20	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+3; HOMO,HOMO→LUMO+3,LUMO+4	$3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$3\ b_{2g}$,$8\ a_g$; $3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$8\ a_g$,$9\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{y^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{y^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$,Ry-s
	$2\ ^1B_{3g}$	2,03	HOMO,HOMO→LUMO+1,LUMO+3; HOMO,HOMO→LUMO+3,LUMO+2	$3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$3\ b_{3g}$,$8\ a_g$; $3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$8\ a_g$,$7\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{y^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{y^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$3\ ^1B_{1g}$	2,85	HOMO→LUMO+3; HOMO→LUMO+4	$3\ b_{1g}$→$8\ a_g$; $3\ b_{1g}$→$9\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{y^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]$→Ry-s
$3\ ^3T_g$	$3\ ^1B_{2g}$	2,94	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+2; HOMO-5,HOMO→LUMO+2,LUMO+2	$3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$3\ b_{2g}$,$7\ a_g$; $2\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$7\ a_g$,$7\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{yz}]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$3\ ^1B_{3g}$	3,03	HOMO,HOMO→LUMO+1,LUMO+2; HOMO,HOMO→LUMO+2,LUMO+3	$3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$3\ b_{3g}$,$7\ a_g$; $3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$7\ a_g$,$8\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{y^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$

Tabelle 57:Singulett DFT/MRCI-R (b_{1g}^2)

Zustand T_h	Zustand D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
	$1\ ^1B_{1g}$	0,90	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+1; HOMO-5,HOMO→LUMO+1,LUMO+1	$3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$3\ b_{2g}$,$3\ b_{3g}$; $2\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$3\ b_{3g}$,$3\ b_{3g}$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{yz}]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$
$1\ ^1T_g$	$1\ ^1B_{2g}$	1,53	HOMO→LUMO+1; HOMO-5→LUMO+1	$3\ b_{1g}$→$3\ b_{3g}$; $2\ b_{1g}$→$3\ b_{3g}$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{yz}]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$
	$1\ ^1B_{3g}$	1,51	HOMO→LUMO; HOMO-5→LUMO	$3\ b_{1g}$→$3\ b_{2g}$; $2\ b_{1g}$→$3\ b_{2g}$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{yz}]$→$[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$

Tabelle 58: Triplett DFT/MRCI-R (b_{1g}^2)

Zustand T_h	Zustand D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
	$1\ ^1B_{1g}$	0,00	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+1; HOMO-5,HOMO→LUMO+1,LUMO+1	$3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$3\ b_{2g}$,$3\ b_{3g}$; $2\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$3\ b_{3g}$,$3\ b_{3g}$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{yz}]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$
$1\ ^3T_g$	$1\ ^1B_{2g}$	0,59	HOMO→LUMO+1; HOMO-5→LUMO+1	$3\ b_{1g}$→$3\ b_{3g}$; $2\ b_{1g}$→$3\ b_{3g}$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{yz}]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$
	$1\ ^1B_{3g}$	0,59	HOMO→LUMO; HOMO-5→LUMO	$3\ b_{1g}$→$3\ b_{2g}$; $2\ b_{1g}$→$3\ b_{2g}$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{yz}]$→$[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$
	$2\ ^1B_{1g}$	2,05	HOMO→LUMO+2; HOMO-5→LUMO+2	$3\ b_{1g}$→$7\ a_g$; $2\ b_{1g}$→$7\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{yz}]$→$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$
$2\ ^3T_g$	$2\ ^1B_{2g}$	2,04	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+2; HOMO-5,HOMO→LUMO+2,LUMO+2	$3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$3\ b_{2g}$,$7\ a_g$; $2\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$7\ a_g$,$7\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{yz}]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$2\ ^1B_{3g}$	1,80	HOMO,HOMO→LUMO+1,LUMO+2; HOMO,HOMO→LUMO+2,LUMO+3	$3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$3\ b_{3g}$,$7\ a_g$; $3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$7\ a_g$,$8\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{y^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$3\ ^1B_{1g}$	3,59	HOMO→LUMO+3; HOMO→LUMO+4	$3\ b_{1g}$→$8\ a_g$; $3\ b_{1g}$→$9\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{y^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]$→Ry-s
$3\ ^3T_g$	$3\ ^1B_{2g}$	2,57	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+3; HOMO,HOMO→LUMO+3,LUMO+2	$3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$3\ b_{2g}$,$8\ a_g$; $3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$8\ a_g$,$7\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{y^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{y^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$3\ ^1B_{3g}$	2,85	HOMO,HOMO→LUMO+1,LUMO+3; HOMO,HOMO→LUMO+3,LUMO+2	$3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$3\ b_{3g}$,$8\ a_g$; $3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$8\ a_g$,$7\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{y^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{y^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$

Tabelle 59:Singulett DFT/MRCI-S (b_{2g}^2)

Zustand		E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
T_h	D_{2h}				
	$1\ ^1B_{1g}$	1,20	HOMO→LUMO; HOMO-4→LUMO	$3\ b_{2g}$→$3\ b_{3g}$; $2\ b_{2g}$→$3\ b_{3g}$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$
$1\ ^1T_g$	$1\ ^1B_{2g}$	1,77	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+1; HOMO-4,HOMO→LUMO+1,LUMO+1	$3\ b_{2g}$,$3\ b_{2g}$→$3\ b_{3g}$,$3\ b_{1g}$; $2\ b_{2g}$,$3\ b_{2g}$→$3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$
	$1\ ^1B_{3g}$	1,32	HOMO→LUMO+1; HOMO-4→LUMO+1	$3\ b_{2g}$→$3\ b_{1g}$; $2\ b_{2g}$→$3\ b_{1g}$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}]$→$[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$

Tabelle 60: Triplett DFT/MRCI-S (b_{2g}^2)

Zustand T_h	Zustand D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
	$1\,^1B_{1g}$	0,00	HOMO→LUMO; HOMO-4→LUMO	$3\,b_{2g}\rightarrow 3\,b_{3g}$; $2\,b_{2g}\rightarrow 3\,b_{3g}$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}]\rightarrow[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$
$1\,^3T_g$	$1\,^1B_{2g}$	0,59	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+1; HOMO-4,HOMO→LUMO+1,LUMO+1	$3\,b_{2g},3\,b_{2g}\rightarrow 3\,b_{3g},3\,b_{1g}$; $2\,b_{2g},3\,b_{2g}\rightarrow 3\,b_{1g},3\,b_{1g}$	$[d_{xy},\pi(H_2O)],[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)],[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}],[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)],[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$
	$1\,^1B_{3g}$	0,12	HOMO→LUMO+1; HOMO-4→LUMO+1	$3\,b_{2g}\rightarrow 3\,b_{1g}$; $2\,b_{2g}\rightarrow 3\,b_{1g}$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$
	$2\,^1B_{1g}$	2,39	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+3; HOMO,HOMO→LUMO+3,LUMO+2	$3\,b_{2g},3\,b_{2g}\rightarrow 3\,b_{3g},8\,a_g$; $3\,b_{2g},3\,b_{2g}\rightarrow 8\,a_g,7\,a_g$	$[d_{xy},\pi(H_2O)],[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)],[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xy},\pi(H_2O)],[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
$2\,^3T_g$	$2\,^1B_{2g}$	1,76	HOMO→LUMO+2; HOMO-4→LUMO+2	$3\,b_{2g}\rightarrow 7\,a_g$; $2\,b_{2g}\rightarrow 7\,a_g$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$2\,^1B_{3g}$	2,33	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+3; HOMO,HOMO→LUMO+3,LUMO+2	$3\,b_{2g},3\,b_{2g}\rightarrow 3\,b_{3g},8\,a_g$; $3\,b_{2g},3\,b_{2g}\rightarrow 8\,a_g,7\,a_g$	$[d_{xy},\pi(H_2O)],[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)],[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xy},\pi(H_2O)],[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$3\,^1B_{1g}$	3,40	HOMO,HOMO→LUMO+1,LUMO+2; HOMO,HOMO→LUMO+2,LUMO+3	$3\,b_{2g},3\,b_{2g}\rightarrow 3\,b_{1g},7\,a_g$; $3\,b_{2g},3\,b_{2g}\rightarrow 7\,a_g,8\,a_g$	$[d_{xy},\pi(H_2O)],[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xy},\pi(H_2O)],[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$
$3\,^3T_g$	$3\,^1B_{2g}$	2,89	HOMO→LUMO+3; HOMO-4→LUMO+3	$3\,b_{2g}\rightarrow 8\,a_g$; $2\,b_{2g}\rightarrow 8\,a_g$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$3\,^1B_{3g}$	3,31	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+2; HOMO,HOMO→LUMO+2,LUMO+3	$3\,b_{2g},3\,b_{2g}\rightarrow 3\,b_{3g},7\,a_g$; $3\,b_{2g},3\,b_{2g}\rightarrow 7\,a_g,8\,a_g$	$[d_{xy},\pi(H_2O)],[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xy},\pi(H_2O)],[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$

Tabelle 61:Singulett DFT/MRCI-R (b_{2g}^2)

Zustand T_h	Zustand D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
	$1\ ^1B_{1g}$	1,32	HOMO→LUMO; HOMO-4→LUMO	$3\ b_{2g}\rightarrow 3\ b_{3g}$; $2\ b_{2g}\rightarrow 3\ b_{3g}$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}]\rightarrow[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$
$1\ ^1T_g$	$1\ ^1B_{2g}$	0,89	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+1; HOMO-4,HOMO→LUMO+1,LUMO+1	$3\ b_{2g},3\ b_{2g}\rightarrow 3\ b_{3g},3\ b_{1g}$; $2\ b_{2g},3\ b_{2g}\rightarrow 3\ b_{1g},3\ b_{1g}$	$[d_{xy},\pi(H_2O)],[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)],[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}],[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)],[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$
	$1\ ^1B_{3g}$	1,42	HOMO→LUMO+1; HOMO-4→LUMO+1	$3\ b_{2g}\rightarrow 3\ b_{1g}$; $2\ b_{2g}\rightarrow 3\ b_{1g}$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$

Tabelle 62: Triplett DFT/MRCI-R (b_{2g}^2)

Zustand T_h	Zustand D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
	$1\ ^1B_{1g}$	0,39	HOMO→LUMO; HOMO-4→LUMO	$3\ b_{2g}$→$3\ b_{3g}$; $2\ b_{2g}$→$3\ b_{3g}$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$
$1\ ^3T_g$	$1\ ^1B_{2g}$	0,00	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+1; HOMO-4,HOMO→LUMO+1,LUMO+1	$3\ b_{2g}$,$3\ b_{2g}$→$3\ b_{3g}$,$3\ b_{1g}$; $2\ b_{2g}$,$3\ b_{2g}$→$3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$
	$1\ ^1B_{3g}$	0,49	HOMO→LUMO+1; HOMO-4→LUMO+1	$3\ b_{2g}$→$3\ b_{1g}$; $2\ b_{2g}$→$3\ b_{1g}$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}]$→$[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$
	$2\ ^1B_{1g}$	2,02	HOMO,HOMO→LUMO+1,LUMO+3; HOMO,HOMO→LUMO+3,LUMO+2	$3\ b_{2g}$,$3\ b_{2g}$→$3\ b_{1g}$,$8\ a_g$; $3\ b_{2g}$,$3\ b_{2g}$→$8\ a_g$,$7\ a_g$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xy},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
$2\ ^3T_g$	$2\ ^1B_{2g}$	2,12	HOMO→LUMO+2; HOMO-4→LUMO+2	$3\ b_{2g}$→$7\ a_g$; $2\ b_{2g}$→$7\ a_g$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}]$→$[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$2\ ^1B_{3g}$	1,96	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+3; HOMO,HOMO→LUMO+3,LUMO+2	$3\ b_{2g}$,$3\ b_{2g}$→$3\ b_{3g}$,$8\ a_g$; $3\ b_{2g}$,$3\ b_{2g}$→$8\ a_g$,$7\ a_g$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xy},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$3\ ^1B_{1g}$	2,71	HOMO,HOMO→LUMO+1,LUMO+2; HOMO,HOMO→LUMO+2,LUMO+3	$3\ b_{2g}$,$3\ b_{2g}$→$3\ b_{1g}$,$7\ a_g$; $3\ b_{2g}$,$3\ b_{2g}$→$7\ a_g$,$8\ a_g$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xy},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$
$3\ ^3T_g$	$3\ ^1B_{2g}$	3,30	HOMO→LUMO+3; HOMO-4→LUMO+3	$3\ b_{2g}$→$8\ a_g$; $2\ b_{2g}$→$8\ a_g$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}]$→$[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$3\ ^1B_{3g}$	2,56	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+2; HOMO,HOMO→LUMO+2,LUMO+3	$3\ b_{2g}$,$3\ b_{2g}$→$3\ b_{3g}$,$7\ a_g$; $3\ b_{2g}$,$3\ b_{2g}$→$7\ a_g$,$8\ a_g$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xy},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$

Tabelle 63:Singulett DFT/MRCI-S (b_{3g}^2)

Zustand T_h	Zustand D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
	$1\ ^1B_{1g}$	1,21	HOMO→LUMO; HOMO-2→LUMO	$3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{2g}$; $2\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{2g}$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xz}]\rightarrow[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$
$1\ ^1T_g$	$1\ ^1B_{2g}$	1,31	HOMO→LUMO+1; HOMO-2→LUMO+1	$3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{1g}$; $2\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{1g}$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xz}]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$
	$1\ ^1B_{3g}$	1,74	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+1; HOMO-2,HOMO→LUMO+1,LUMO+1	$3\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{2g},3\ b_{1g}$; $2\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{1g},3\ b_{1g}$	$[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)],[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xz}],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)],[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$

Tabelle 64: Triplett DFT/MRCI-S (b_{3g}^2)

Zustand T_h	Zustand D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
	$1\ ^1B_{1g}$	0,00	HOMO→LUMO; HOMO-2→LUMO	$3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{2g}$; $2\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{2g}$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xz}]\rightarrow[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$
$1\ ^3T_g$	$1\ ^1B_{2g}$	0,11	HOMO→LUMO+1; HOMO-2→LUMO+1	$3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{1g}$; $2\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{1g}$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xz}]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$
	$1\ ^1B_{3g}$	0,57	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+1; HOMO-2,HOMO→LUMO+1,LUMO+1	$3\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{2g},3\ b_{1g}$; $2\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{1g},3\ b_{1g}$	$[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)],[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xz}],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)],[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$
	$2\ ^1B_{1g}$	2,30	HOMO,HOMO→LUMO+1,LUMO+3; HOMO,HOMO→LUMO+3,LUMO+2	$3\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{1g},8\ a_g$; $3\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 8\ a_g,7\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)],[d^*_{x^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)]$
$2\ ^3T_g$	$2\ ^1B_{2g}$	2,32	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+3; HOMO,HOMO→LUMO+3,LUMO+4	$3\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{2g},8\ a_g$; $3\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 8\ a_g,9\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)],[d^*_{x^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$,Ry-s
	$2\ ^1B_{3g}$	1,50	HOMO→LUMO+2; HOMO-2→LUMO+2	$3\ b_{3g}\rightarrow 7\ a_g$; $2\ b_{3g}\rightarrow 7\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xz}]\rightarrow[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$3\ ^1B_{1g}$	3,29	HOMO,HOMO→LUMO+1,LUMO+2; HOMO,HOMO→LUMO+2,LUMO+3	$3\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{1g},7\ a_g$; $3\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 7\ a_g,8\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)],[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{x^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$
$3\ ^3T_g$	$3\ ^1B_{2g}$	3,03	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+2; HOMO-2,HOMO→LUMO+2,LUMO+2	$3\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{2g},7\ a_g$; $2\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 7\ a_g,7\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)],[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xz}],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$3\ ^1B_{3g}$	2,91	HOMO→LUMO+3; HOMO→LUMO+4	$3\ b_{3g}\rightarrow 8\ a_g$; $3\ b_{3g}\rightarrow 9\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow$Ry-s

Tabelle 65:Singulett DFT/MRCI-R (b_{3g}^2)

Zustand T_h	Zustand D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
	$1\ ^1B_{1g}$	1,28	HOMO→LUMO; HOMO-2→LUMO	$3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{2g}$; $2\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{2g}$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xz}]\rightarrow[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$
$1\ ^1T_g$	$1\ ^1B_{2g}$	1,39	HOMO→LUMO+1; HOMO-2→LUMO+1	$3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{1g}$; $2\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{1g}$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xz}]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$
	$1\ ^1B_{3g}$	0,89	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+1; HOMO-2,HOMO→LUMO+1,LUMO+1	$3\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{2g},3\ b_{1g}$; $2\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{1g},3\ b_{1g}$	$[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)],[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xz}],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)],[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$

Tabelle 66: Triplett DFT/MRCI-R (b_{3g}^2)

Zustand T_h	Zustand D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
	$1\ ^1B_{1g}$	1,24	HOMO→LUMO; HOMO-2→LUMO	$3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{2g}$; $2\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{2g}$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xz}]\rightarrow[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)]$
$1\ ^3T_g$	$1\ ^1B_{2g}$	1,34	HOMO→LUMO+1; HOMO-2→LUMO+1	$3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{1g}$; $2\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{1g}$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xz}]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$
	$1\ ^1B_{3g}$	0,89	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+1; HOMO-2,HOMO→LUMO+1,LUMO+1	$3\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{2g},3\ b_{1g}$; $2\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{1g},3\ b_{1g}$	$[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)],[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xz}],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)],[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)]$
	$2\ ^1B_{1g}$	2,70	HOMO,HOMO→LUMO+1,LUMO+2; HOMO,HOMO→LUMO+2,LUMO+3	$3\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{1g},7\ a_g$; $3\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 7\ a_g,8\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)],[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{x^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$
$2\ ^3T_g$	$2\ ^1B_{2g}$	2,87	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+2; HOMO-2,HOMO→LUMO+2,LUMO+2	$3\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{2g},7\ a_g$; $2\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 7\ a_g,7\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)],[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xz}],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$2\ ^1B_{3g}$	2,71	HOMO→LUMO+2; HOMO-2→LUMO+2	$3\ b_{3g}\rightarrow 7\ a_g$; $2\ b_{3g}\rightarrow 7\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xz}]\rightarrow[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$3\ ^1B_{1g}$	3,75	HOMO,HOMO→LUMO+1,LUMO+3; HOMO,HOMO→LUMO+3,LUMO+2	$3\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{1g},8\ a_g$; $3\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 8\ a_g,7\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{yz},\pi^*(H_2O)],[d^*_{x^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)]$
$3\ ^3T_g$	$3\ ^1B_{2g}$	3,38	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO+3; HOMO,HOMO→LUMO+3,LUMO+2	$3\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 3\ b_{2g},8\ a_g$; $3\ b_{3g},3\ b_{3g}\rightarrow 8\ a_g,7\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{xy},\pi^*(H_2O)],[d^*_{x^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$3\ ^1B_{3g}$	4,27	HOMO→LUMO+3; HOMO→LUMO+4	$3\ b_{3g}\rightarrow 8\ a_g$; $3\ b_{3g}\rightarrow 9\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow$Ry-s

7.2.2 $[Cr(H_2O)6]2+$

Tabelle 67:Quintett DFT/MRCI-R $(b_{1g}^2 b_{2g}^2)$

Zustand T_h	Zustand D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
$1\ ^5E_g$	$1\ ^5A_g$	0,00	HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO+2; HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO+7	3 b_{2g},3 b_{1g}→3 b_{3g},8 a_g; 3 b_{2g},3 b_{1g}→3 b_{3g},6 b_2u	[d_{yz},π(H_2O)],[d_{xz},π(H_2O)]→[d*$_{xy}$,π*(H_2O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(H_2O)]; [d_{yz},π(H_2O)],[d_{xz},π(H_2O)]→[d*$_{xy}$,π*(H_2O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(H_2O)]
	$2\ ^5A_g$	0,05	HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO+11; HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO+5	3 b_{2g},3 b_{1g}→3 b_{3g},6 b_3u; 3 b_{2g},3 b_{1g}→3 b_{3g},6 b_1u	[d_{yz},π(H_2O)],[d_{xz},π(H_2O)]→[d*$_{xy}$,π*(H_2O)],[d*$_{z^2}$,σ*(H_2O)]; [d_{yz},π(H_2O)],[d_{xz},π(H_2O)]→[d*$_{xy}$,π*(H_2O)],[d*$_{z^2}$,σ*(H_2O)]
$1\ ^5T_g$	$1\ ^5B1_g$	1,02	HOMO-1,HOMO,HOMO→ LUMO,LUMO+2,LUMO+11; HOMO-1,HOMO,HOMO→ LUMO,LUMO+2,LUMO+5	3 b_{2g},3 b_{1g},3 b_{1g}→ 3 b_{3g},8 a_g,6 b_3u; 3 b_{2g},3 b_{1g},3 b_{1g}→ 3 b_{3g},8 a_g,6 b_1u	[d_{yz},π(H_2O)],[d_{xz},π(H_2O)],[d_{xz},π(H_2O)]→ [d*$_{xy}$,π*(H_2O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(H_2O)],[d*$_{z^2}$,σ*(H_2O)]; [d_{yz},π(H_2O)],[d_{xz},π(H_2O)],[d_{xz},π(H_2O)]→ [d*$_{xy}$,π*(H_2O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(H_2O)],[d*$_{z^2}$,σ*(H_2O)]
	$1\ ^5B2_g$	1,17	HOMO-1,HOMO-1,HOMO→ LUMO,LUMO+2,LUMO+11; HOMO-1,HOMO,HOMO→ LUMO,LUMO+2,LUMO+5	3 b_{2g},3 b_{2g},3 b_{1g}→ 3 b_{3g},8 a_g,6 b_3u; 3 b_{2g},3 b_{1g},3 b_{1g}→ 3 b_{3g},8 a_g,6 b_1u	[d_{yz},π(H_2O)],[d_{yz},π(H_2O)],[d_{xz},π(H_2O)]→ [d*$_{xy}$,π*(H_2O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(H_2O)],[d*$_{z^2}$,σ*(H_2O)]; [d_{yz},π(H_2O)],[d_{xz},π(H_2O)],[d_{xz},π(H_2O)]→ [d*$_{xy}$,π*(H_2O)],[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(H_2O)],[d*$_{z^2}$,σ*(H_2O)]
	$1\ ^5B3_g$	0,74	HOMO-1,HOMO→LUMO+2,LUMO+11; HOMO-1,HOMO→LUMO+2,LUMO+5	3 b_{2g},3 b_{1g}→8 a_g,6 b_3u; 3 b_{2g},3 b_{1g}→8 a_g,6 b_1u	[d_{yz},π(H_2O)],[d_{xz},π(H_2O)]→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(H_2O)],[d*$_{z^2}$,σ*(H_2O)]; [d_{yz},π(H_2O)],[d_{xz},π(H_2O)]→[d*$_{x^2-y^2}$,σ*(H_2O)],[d*$_{z^2}$,σ*(H_2O)]

Tabelle 68:Quintett DFT/MRCI-R $(b_{1g}^2 b_{3g}^2)$

Zustand T_h	Zustand D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
$1\ ^5E_g$	$1\ ^5A_g$	0,00	HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO+2; HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO+1	$3\ b_{1g}$,$3\ b_{3g}$→$3\ b_{2g}$,$8\ a_g$; $3\ b_{1g}$,$3\ b_{3g}$→$3\ b_{2g}$,$7\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→d_{yz},$[d^*_{y^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→d_{yz},Ry-s
	$2\ ^5A_g$	1,68	HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO+11; HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO+4	$3\ b_{1g}$,$3\ b_{3g}$→$3\ b_{2g}$,$11\ a_g$; $3\ b_{1g}$,$3\ b_{3g}$→$3\ b_{2g}$,$9\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→d_{yz},$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→d_{yz},$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$
$1\ ^5T_g$	$1\ ^5B_{1g}$	1,81	HOMO-1,HOMO-1,HOMO→ LUMO,LUMO+2,LUMO+11; HOMO-1,HOMO,HOMO→ LUMO,LUMO+1,LUMO+11	$3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$,$3\ b_{3g}$→ $3\ b_{2g}$,$8\ a_g$,$11\ a_g$; $3\ b_{1g}$,$3\ b_{3g}$,$3\ b_{3g}$→ $3\ b_{2g}$,$7\ a_g$,$11\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→ d_{yz},$[d^*_{y^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→ d_{yz},Ry-s,$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$1\ ^5B_{2g}$	1,76	HOMO-1,HOMO→LUMO+2,LUMO+11; HOMO-1,HOMO→LUMO+1,LUMO+11	$3\ b_{1g}$,$3\ b_{3g}$→$8\ a_g$,$11\ a_g$; $3\ b_{1g}$,$3\ b_{3g}$→$7\ a_g$,$11\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{y^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→Ry-s,$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$1\ ^5B_{3g}$	1,79	HOMO-1,HOMO,HOMO→ LUMO,LUMO+2,LUMO+11; HOMO-1,HOMO,HOMO→ LUMO,LUMO+1,LUMO+11	$3\ b_{1g}$,$3\ b_{3g}$,$3\ b_{3g}$→ $3\ b_{2g}$,$8\ a_g$,$11\ a_g$; $3\ b_{1g}$,$3\ b_{3g}$,$3\ b_{3g}$→ $3\ b_{2g}$,$7\ a_g$,$11\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→ d_{yz},$[d^*_{y^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→ d_{yz},Ry-s,$[d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)]$

Tabelle 69:Quintett DFT/MRCI-R $(b_{2g}^2 b_{3g}^2)$

Zustand T_h	Zustand D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
$1\ ^5E_g$	$1\ ^5A_g$	0,00	HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO+1; HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO+2	$3\ b_{2g}$,$3\ b_{3g}$→$3\ b_{1g}$,$7\ a_g$; $3\ b_{2g}$,$3\ b_{3g}$→$3\ b_{1g}$,$8\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$,Ry-s; $[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$2\ ^5A_g$	1,66	HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO+11; HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO+5	$3\ b_{2g}$,$3\ b_{3g}$→$3\ b_{1g}$,$11\ a_g$; $3\ b_{2g}$,$3\ b_{3g}$→$3\ b_{1g}$,$9\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)]$
$1\ ^5T_g$	$1\ ^5B_{1g}$	1,61	HOMO-1,HOMO→LUMO+1,LUMO+11; HOMO-1,HOMO→LUMO+2,LUMO+11	$3\ b_{2g}$,$3\ b_{3g}$→$7\ a_g$,$11\ a_g$; $3\ b_{2g}$,$3\ b_{3g}$→$8\ a_g$,$11\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→Ry-s,$[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{x^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$1\ ^5B_{2g}$	1,94	HOMO-1,HOMO-1,HOMO→ LUMO,LUMO+1,LUMO+11; HOMO-1,HOMO,HOMO→ LUMO,LUMO+2,LUMO+11	$3\ b_{2g}$,$3\ b_{2g}$,$3\ b_{3g}$→ $3\ b_{1g}$,$7\ a_g$,$11\ a_g$; $3\ b_{2g}$,$3\ b_{3g}$,$3\ b_{3g}$→ $3\ b_{1g}$,$8\ a_g$,$11\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→ $[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$,Ry-s,$[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→ $[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$1\ ^5B_{3g}$	1,78	HOMO-1,HOMO,HOMO→ LUMO,LUMO+1,LUMO+11; HOMO-1,HOMO,HOMO→ LUMO,LUMO+2,LUMO+11	$3\ b_{2g}$,$3\ b_{3g}$,$3\ b_{3g}$→ $3\ b_{1g}$,$7\ a_g$,$11\ a_g$; $3\ b_{2g}$,$3\ b_{3g}$,$3\ b_{3g}$→ $3\ b_{1g}$,$8\ a_g$,$11\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→ $[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$,Ry-s,$[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→ $[d^*_{xz},\pi^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2-z^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)]$

7.2.3 $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$

Tabelle 70:Quintett DFT/MRCI-R $(b_{1g}^2 b_{2g}^2)$

Zustand T_h	Zustand D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
$1\ ^5E_g$	$1\ ^5A_g$	0,00	HOMO-5,HOMO-1→LUMO,LUMO+1; HOMO-7,HOMO-5→LUMO,LUMO+1	2 b_{2g},3 b_{1g}→3 b_{3g},7 a_g; 2 b_{1g},2 b_{2g}→3 b_{3g},7 a_g	[d_{yz},π(H_2O)],[π(H_2O),d_{xz}]→[d^*_{xy},π*(H_2O)],[$d^*_{x^2-y^2}$,σ*(H_2O)]; [d_{xz},π(H_2O)],[d_{yz},π(H_2O)]→[d^*_{xy},π*(H_2O)],[$d^*_{x^2-y^2}$,σ*(H_2O)]
	$2\ ^5A_g$	0,05	HOMO-5,HOMO-1→LUMO,LUMO+2; HOMO-7,HOMO-5→LUMO,LUMO+2	2 b_{2g},3 b_{1g}→3 b_{3g},8 a_g; 2 b_{1g},2 b_{2g}→3 b_{3g},8 a_g	[d_{yz},π(H_2O)],[π(H_2O),d_{xz}]→[d^*_{xy},π*(H_2O)],[$d^*_{z^2}$,σ*(H_2O)]; [d_{xz},π(H_2O)],[d_{yz},π(H_2O)]→[d^*_{xy},π*(H_2O)],[$d^*_{z^2}$,σ*(H_2O)]
$1\ ^5T_g$	$1\ ^5B_{1g}$	0,48	HOMO-5,HOMO-1,HOMO-1→ LUMO,LUMO+1,LUMO+2; HOMO-7,HOMO-1,HOMO-1→ LUMO,LUMO+1,LUMO+2	2 b_{2g},3 b_{1g},3 b_{1g}→ 3 b_{3g},7 a_g,8 a_g; 2 b_{1g},3 b_{1g},3 b_{1g}→ 3 b_{3g},7 a_g,8 a_g	[d_{yz},π(H_2O)],[π(H_2O),d_{xz}],[π(H_2O),d_{xz}]→ [d^*_{xy},π*(H_2O)],[$d^*_{x^2-y^2}$,σ*(H_2O)],[$d^*_{z^2}$,σ*(H_2O)]; [d_{xz},π(H_2O)],[π(H_2O),d_{xz}],[π(H_2O),d_{xz}]→ [d^*_{xy},π*(H_2O)],[$d^*_{x^2-y^2}$,σ*(H_2O)],[$d^*_{z^2}$,σ*(H_2O)]
	$1\ ^5B_{2g}$	1,31	HOMO-5,HOMO-1,HOMO→ LUMO,LUMO+1,LUMO+2;	2 b_{2g},3 b_{1g},3 b_{2g}→ 3 b_{3g},7 a_g,8 a_g;	[d_{yz},π(H_2O)],[π(H_2O),d_{xz}],[π(H_2O),d_{yz}]→ [d^*_{xy},π*(H_2O)],[$d^*_{x^2-y^2}$,σ*(H_2O)],[$d^*_{z^2}$,σ*(H_2O)];
	$1\ ^5B_{3g}$	2,07	HOMO-7,HOMO,HOMO→ LUMO,LUMO+1,LUMO+2	2 b_{1g},3 b_{2g},3 b_{2g}→ 3 b_{3g},7 a_g,8 a_g	[d_{xz},π(H_2O)],[π(H_2O),d_{yz}],[π(H_2O),d_{yz}]→ [d^*_{xy},π*(H_2O)],[$d^*_{x^2-y^2}$,σ*(H_2O)],[$d^*_{z^2}$,σ*(H_2O)]
			HOMO-5,HOMO-1→LUMO+1,LUMO+2; HOMO-7,HOMO-5→LUMO+1,LUMO+2	2 b_{2g},3 b_{1g}→7 a_g,8 a_g; 2 b_{1g},2 b_{2g}→7 a_g,8 a_g	[d_{yz},π(H_2O)],[π(H_2O),d_{xz}]→[$d^*_{x^2-y^2}$,σ*(H_2O)],[$d^*_{z^2}$,σ*(H_2O)]; [d_{xz},π(H_2O)],[d_{yz},π(H_2O)]→[$d^*_{x^2-y^2}$,σ*(H_2O)],[$d^*_{z^2}$,σ*(H_2O)]

Tabelle 71:Quintett DFT/MRCI-R $(b_{1g}^2 b_{3g}^2)$

Zustand T_h	Zustand D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
$1\,^5E_g$	$1\,^5A_g$	0,00	HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO+1; HOMO-6,HOMO-1→LUMO,LUMO+1	3 b_{3g},3 b_{1g}→3 b_{2g},7 a_g; 2 b_{1g},3 b_{3g}→3 b_{2g},7 a_g	[π(H_2O),d_{xy}],[π(H_2O),d_{xz}]→[d^*_{yz},π*(H_2O)],[$d^*_{y^2-z^2}$,σ*(H_2O); [π(H_2O),d_{xz}],[π(H_2O),d_{xy}]→[d^*_{yz},π*(H_2O)],[$d^*_{y^2-z^2}$,σ*(H_2O)
	$2\,^5A_g$	1,53	HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO+2; HOMO-6,HOMO-1→LUMO,LUMO+2	3 b_{3g},3 b_{1g}→3 b_{2g},8 a_g; 2 b_{1g},3 b_{3g}→3 b_{2g},8 a_g	[π(H_2O),d_{xy}],[π(H_2O),d_{xz}]→[d^*_{yz},π*(H_2O)],[$d^*_{x^2}$,σ*(H_2O); [π(H_2O),d_{xz}],[π(H_2O),d_{xy}]→[d^*_{yz},π*(H_2O)],[$d^*_{x^2}$,σ*(H_2O)
$1\,^5T_g$	$1\,^5B_{1g}$	1,03	HOMO-6,HOMO-1,HOMO→ LUMO,LUMO+1,LUMO+2; HOMO-1,HOMO,HOMO→ LUMO,LUMO+1,LUMO+2	2 b_{1g},3 b_{3g},3 b_{1g}→ 3 b_{2g},7 a_g,8 a_g; 3 b_{3g},3 b_{1g},3 b_{1g}→ 3 b_{2g},7 a_g,8 a_g	[π(H_2O),d_{xz}],[π(H_2O),d_{xy}],[π(H_2O),d_{xz}]→ [d^*_{yz},π*(H_2O)],[$d^*_{y^2-z^2}$,σ*(H_2O),[$d^*_{x^2}$,σ*(H_2O); [π(H_2O),d_{xy}],[π(H_2O),d_{xz}],[π(H_2O),d_{xz}]→ [d^*_{yz},π*(H_2O)],[$d^*_{y^2-z^2}$,σ*(H_2O),[$d^*_{x^2}$,σ*(H_2O)
	$1\,^5B_{2g}$	3,03	HOMO-1,HOMO→LUMO+1,LUMO+2; HOMO-6,HOMO-1→LUMO+1,LUMO+2	3 b_{3g},3 b_{1g}→7 a_g,8 a_g; 2 b_{1g},3 b_{3g}→7 a_g,8 a_g	[π(H_2O),d_{xy}],[π(H_2O),d_{xz}]→[$d^*_{y^2-z^2}$,σ*(H_2O),[$d^*_{x^2}$,σ*(H_2O); [π(H_2O),d_{xz}],[π(H_2O),d_{xy}]→[$d^*_{y^2-z^2}$,σ*(H_2O),[$d^*_{x^2}$,σ*(H_2O)
	$1\,^5B_{3g}$	1,06	HOMO-1,HOMO-1,HOMO→ LUMO,LUMO+1,LUMO+2; HOMO-7,HOMO,HOMO→ LUMO,LUMO+1,LUMO+2	3 b_{3g},3 b_{3g},3 b_{1g}→ 3 b_{2g},7 a_g,8 a_g; 2 b_{3g},3 b_{1g},3 b_{1g}→ 3 b_{2g},7 a_g,8 a_g	[π(H_2O),d_{xy}],[π(H_2O),d_{xy}],[π(H_2O),d_{xz}]→ [d^*_{yz},π*(H_2O)],[$d^*_{y^2-z^2}$,σ*(H_2O),[$d^*_{x^2}$,σ*(H_2O); [π(H_2O),d_{xy}],[π(H_2O),d_{xz}],[π(H_2O),d_{xz}]→ [d^*_{yz},π*(H_2O)],[$d^*_{y^2-z^2}$,σ*(H_2O),[$d^*_{x^2}$,σ*(H_2O)

Tabelle 72:Quintett DFT/MRCI-R $(b_{2g}^2 b_{3g}^2)$

Zustand T_h	Zustand D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
$1\ ^5E_g$	$1\ ^5A_g$	0,00	HOMO-6,HOMO→LUMO,LUMO+1; HOMO-7,HOMO-6→LUMO,LUMO+1	2 b_{2g},3 b_{3g}→3 b_{1g},7 a_g; 2 b_{3g},2 b_{2g}→3 b_{1g},7 a_g	[d_{yz},π(H_2O)],[π(H_2O),d_{xy}]→[d*$_{xz}$,π*(H_2O)],[d*$_{x^2-z^2}$,σ*(H_2O)]; [d_{xy},π(H_2O)],[d_{yz},π(H_2O)]→[d*$_{xz}$,π*(H_2O)],[d*$_{x^2-z^2}$,σ*(H_2O)]
	$2\ ^5A_g$	1,46	HOMO-6,HOMO→LUMO,LUMO+2; HOMO-7,HOMO-6→LUMO,LUMO+2	2 b_{2g},3 b_{3g}→3 b_{1g},8 a_g; 2 b_{3g},2 b_{2g}→3 b_{1g},8 a_g	[d_{yz},π(H_2O)],[π(H_2O),d_{xy}]→[d*$_{xz}$,π*(H_2O)],[d*$_{y^2}$,σ*(H_2O)]; [d_{xy},π(H_2O)],[d_{yz},π(H_2O)]→[d*$_{xz}$,π*(H_2O)],[d*$_{y^2}$,σ*(H_2O)]
$1\ ^5T_g$	$1\ ^5B_{1g}$	2,88	HOMO-6,HOMO→LUMO+1,LUMO+2; HOMO-7,HOMO-6→LUMO+1,LUMO+2	2 b_{2g},3 b_{3g}→7 a_g,8 a_g; 2 b_{3g},2 b_{2g}→7 a_g,8 a_g	[d_{yz},π(H_2O)],[π(H_2O),d_{xy}]→[d*$_{x^2-z^2}$,σ*(H_2O)],[d*$_{y^2}$,σ*(H_2O)]; [d_{xy},π(H_2O)],[d_{yz},π(H_2O)]→[d*$_{x^2-z^2}$,σ*(H_2O)],[d*$_{y^2}$,σ*(H_2O)]
	$1\ ^5B_{2g}$	1,65	HOMO-6,HOMO-1,HOMO→ LUMO,LUMO+1,LUMO+2; HOMO-7,HOMO-1,HOMO-1→ LUMO,LUMO+1,LUMO+2	2 b_{2g},3 b_{2g},3 b_{3g}→ 3 b_{1g},7 a_g,8 a_g; 2 b_{3g},3 b_{2g},3 b_{2g}→ 3 b_{1g},7 a_g,8 a_g	[d_{yz},π(H_2O)],[π(H_2O),d_{yz}],[π(H_2O),d_{xy}]→ [d*$_{xz}$,π*(H_2O)],[d*$_{x^2-z^2}$,σ*(H_2O)],[d*$_{y^2}$,σ*(H_2O)]; [d_{xy},π(H_2O)],[π(H_2O),d_{yz}],[π(H_2O),d_{yz}]→ [d*$_{xz}$,π*(H_2O)],[d*$_{x^2-z^2}$,σ*(H_2O)],[d*$_{y^2}$,σ*(H_2O)]
	$1\ ^5B_{3g}$	1,28	HOMO-6,HOMO,HOMO→ LUMO,LUMO+1,LUMO+2; HOMO-7,HOMO,HOMO→ LUMO,LUMO+1,LUMO+2	2 b_{2g},3 b_{3g},3 b_{3g}→ 3 b_{1g},7 a_g,8 a_g; 2 b_{3g},3 b_{3g},3 b_{3g}→ 3 b_{1g},7 a_g,8 a_g	[d_{yz},π(H_2O)],[π(H_2O),d_{xy}],[π(H_2O),d_{xy}]→ [d*$_{xz}$,π*(H_2O)],[d*$_{x^2-z^2}$,σ*(H_2O)],[d*$_{y^2}$,σ*(H_2O)]; [d_{xy},π(H_2O)],[π(H_2O),d_{xy}],[π(H_2O),d_{xy}]→ [d*$_{xz}$,π*(H_2O)],[d*$_{x^2-z^2}$,σ*(H_2O)],[d*$_{y^2}$,σ*(H_2O)]

7.2.4 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$

Tabelle 73:Quintett DFT/MRCI-R

Zustand T_h	D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
$1\ ^5E_g$	$1\ ^5A_g$	1,42	HOMO-2,HOMO-1,HOMO→ LUMO,LUMO,LUMO+2; HOMO-2,HOMO,HOMO→ LUMO,LUMO+1,LUMO+2	$3\ b_{3g}$,$3\ b_{2g}$,$3\ b_{1g}$→ $7\ a_g$,$7\ a_g$,$9\ a_g$; $3\ b_{3g}$,$3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→ $7\ a_g$,$8\ a_g$,$9\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→ Ry-s,Ry-s,$[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→ Ry-s,$[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$2\ ^5A_g$	1,89	HOMO-2,HOMO-1,HOMO→ LUMO,LUMO+2,LUMO+2; HOMO-2,HOMO,HOMO→ LUMO+1,LUMO+2,LUMO+2	$3\ b_{3g}$,$3\ b_{2g}$,$3\ b_{1g}$→ $7\ a_g$,$9\ a_g$,$9\ a_g$; $3\ b_{3g}$,$3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→ $8\ a_g$,$9\ a_g$,$9\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→ Ry-s,$[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→ $[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$
$1\ ^5T_g$	$1\ ^5B_{1g}$	0,03	HOMO-2,HOMO-1→LUMO,LUMO+2; HOMO-2,HOMO-1→LUMO+1,LUMO+2	$3\ b_{3g}$,$3\ b_{2g}$→$7\ a_g$,$9\ a_g$; $3\ b_{3g}$,$3\ b_{2g}$→$8\ a_g$,$9\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xz},\pi(H_2O)]$→Ry-s,$[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xz},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$1\ ^5B_{2g}$	0,06	HOMO-2,HOMO→LUMO,LUMO+2; HOMO-2,HOMO→LUMO+1,LUMO+2	$3\ b_{3g}$,$3\ b_{1g}$→$7\ a_g$,$9\ a_g$; $3\ b_{3g}$,$3\ b_{1g}$→$8\ a_g$,$9\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→Ry-s,$[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$1\ ^5B_{3g}$	0,00	HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO+2; HOMO-1,HOMO→LUMO+1,LUMO+2	$3\ b_{2g}$,$3\ b_{1g}$→$7\ a_g$,$9\ a_g$; $3\ b_{2g}$,$3\ b_{1g}$→$8\ a_g$,$9\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→Ry-s,$[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)]$,$[d_{xy},\pi(H_2O)]$→$[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$,$[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$

7.2.5 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

Tabelle 74:Singulett DFT/MRCI-S

Zustand T_h	Zustand D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
$1\ ^1A_g$	$1\ ^1A_g$	0,00	[GS]		
	$1\ ^1B_{1g}$	1,47	HOMO-11→LUMO; HOMO-1→LUMO	$2\ b_{1g}\rightarrow 7\ a_g$; $3\ b_{1g}\rightarrow 7\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
$1\ ^1T_g$	$1\ ^1B_{2g}$	1,50	HOMO-9→LUMO; HOMO→LUMO	$2\ b_{2g}\rightarrow 7\ a_g$; $3\ b_{2g}\rightarrow 7\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$1\ ^1B_{3g}$	1,53	HOMO-10→LUMO+1; HOMO-2→LUMO+1	$2\ b_{3g}\rightarrow 8\ a_g$; $3\ b_{3g}\rightarrow 8\ a_g$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$2\ ^1B_{1g}$	2,47	HOMO-11→LUMO+1; HOMO-1→LUMO+1	$2\ b_{1g}\rightarrow 8\ a_g$; $3\ b_{1g}\rightarrow 8\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$
$2\ ^1T_g$	$2\ ^1B_{2g}$	2,45	HOMO-9→LUMO+1; HOMO→LUMO+1	$2\ b_{2g}\rightarrow 8\ a_g$; $3\ b_{2g}\rightarrow 8\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$2\ ^1B_{3g}$	2,42	HOMO-10→LUMO; HOMO-2→LUMO	$2\ b_{3g}\rightarrow 7\ a_g$; $3\ b_{3g}\rightarrow 7\ a_g$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$

Tabelle 75: Triplett DFT/MRCI-S

Zustand T_h	D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
	$1\ ^3B_{1g}$	0,64	HOMO-11→LUMO	$2\ b_{1g}\rightarrow 7\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
$1\ ^3T_g$	$1\ ^3B_{2g}$	0,66	HOMO-9→LUMO; HOMO-1→LUMO	$2\ b_{2g}\rightarrow 7\ a_g$; $3\ b_{1g}\rightarrow 7\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$1\ ^3B_{3g}$	0,69	HOMO-10→LUMO+1; HOMO→LUMO	$2\ b_{3g}\rightarrow 8\ a_g$; $3\ b_{2g}\rightarrow 7\ a_g$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$2\ ^3B_{1g}$	1,19	HOMO-11→LUMO+1; HOMO→LUMO+1	$2\ b_{1g}\rightarrow 8\ a_g$; $3\ b_{2g}\rightarrow 8\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$
$2\ ^3T_g$	$2\ ^3B_{2g}$	1,17	HOMO-9→LUMO+1; HOMO-2→LUMO	$2\ b_{2g}\rightarrow 8\ a_g$; $3\ b_{3g}\rightarrow 7\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$2\ ^3B_{3g}$	1,13	HOMO-10→LUMO; HOMO-2→LUMO+1	$2\ b_{3g}\rightarrow 7\ a_g$; $3\ b_{3g}\rightarrow 8\ a_g$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$

Tabelle 76:Singulett DFT/MRCI-R

Zustand T_h	D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
$1\ ^1A_g$	$1\ ^1A_g$	0,00	[GS]		
	$1\ ^1B_{1g}$	1,75	HOMO-11→LUMO; HOMO-1→LUMO	$2\ b_{1g}\rightarrow 7\ a_g$; $3\ b_{1g}\rightarrow 7\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
$1\ ^1T_g$	$1\ ^1B_{2g}$	1,76	HOMO-9→LUMO; HOMO→LUMO	$2\ b_{2g}\rightarrow 7\ a_g$; $3\ b_{2g}\rightarrow 7\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$1\ ^1B_{3g}$	1,78	HOMO-10→LUMO+1; HOMO-2→LUMO+1	$2\ b_{3g}\rightarrow 8\ a_g$; $3\ b_{3g}\rightarrow 8\ a_g$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$2\ ^1B_{1g}$	2,60	HOMO-11→LUMO+1; HOMO-1→LUMO+1	$2\ b_{1g}\rightarrow 8\ a_g$; $3\ b_{1g}\rightarrow 8\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$
$2\ ^1T_g$	$2\ ^1B_{2g}$	2,59	HOMO-9→LUMO+1; HOMO→LUMO+1	$2\ b_{2g}\rightarrow 8\ a_g$; $3\ b_{2g}\rightarrow 8\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$2\ ^1B_{3g}$	2,57	HOMO-10→LUMO; HOMO-2→LUMO	$2\ b_{3g}\rightarrow 7\ a_g$; $3\ b_{3g}\rightarrow 7\ a_g$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$

Tabelle 77: Triplett DFT/MRCI-R

Zustand T_h	D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
	$1\ ^3B_{1g}$	1,15	HOMO-11→LUMO; HOMO-1→LUMO	$2\ b_{1g}\rightarrow 7\ a_g$; $3\ b_{1g}\rightarrow 7\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
$1\ ^3T_g$	$1\ ^3B_{2g}$	1,17	HOMO-9→LUMO; HOMO→LUMO	$2\ b_{2g}\rightarrow 7\ a_g$; $3\ b_{2g}\rightarrow 7\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$1\ ^3B_{3g}$	1,20	HOMO-10→LUMO+1; HOMO-2→LUMO+1	$2\ b_{3g}\rightarrow 8\ a_g$; $3\ b_{3g}\rightarrow 8\ a_g$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$2\ ^3B_{1g}$	1,63	HOMO-11→LUMO+1; HOMO-1→LUMO+1	$2\ b_{1g}\rightarrow 8\ a_g$; $3\ b_{1g}\rightarrow 8\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$
$2\ ^3T_g$	$2\ ^3B_{2g}$	1,62	HOMO-9→LUMO+1; HOMO→LUMO+1	$2\ b_{2g}\rightarrow 8\ a_g$; $3\ b_{2g}\rightarrow 8\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$2\ ^3B_{3g}$	1,59	HOMO-10→LUMO; HOMO-2→LUMO	$2\ b_{3g}\rightarrow 7\ a_g$; $3\ b_{3g}\rightarrow 7\ a_g$	$[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xy},\pi(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$

7.2.6 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$

Tabelle 78:Singulett DFT/MRCI-S

Zustand T_h	Zustand D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
$1\ ^1E_g$	$1\ ^1A_g$	1,69	HOMO→LUMO; HOMO-14→LUMO	$7\ a_g \rightarrow 8\ a_g$; $5\ a_g \rightarrow 8\ a_g$	$[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$2\ ^1A_g$	2,58	$[_GS]$ HOMO,HOMO→LUMO,LUMO	$7\ a_g, 7\ a_g \rightarrow 8\ a_g, 8\ a_g$	$[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
$1\ ^1T_g$	$1\ ^1B_{1g}$	2,15	HOMO-1→LUMO; HOMO-7→LUMO	$3\ b_{1g} \rightarrow 8\ a_g$; $2\ b_{1g} \rightarrow 8\ a_g$	$[\pi(H_2O),d_{xy}] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$1\ ^1B_{2g}$	2,96	HOMO-8,HOMO→LUMO,LUMO; HOMO-8→HOMO-5	$2\ b_{2g}, 7\ a_g \rightarrow 8\ a_g, 8\ a_g$; $2\ b_{2g} \rightarrow 3\ b_{3g}$	$[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)] \rightarrow [\pi(H_2O),d_{yz}]$
	$1\ ^1B_{3g}$	2,75	HOMO-9,HOMO→LUMO,LUMO; HOMO-5,HOMO→LUMO,LUMO	$2\ b_{3g}, 7\ a_g \rightarrow 8\ a_g, 8\ a_g$; $3\ b_{3g}, 7\ a_g \rightarrow 8\ a_g, 8\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{yz}],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$

Tabelle 79: Triplett DFT/MRCI-S

Zustand T_h	Zustand D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
$1\ ^3A_g$	$1\ ^3A_g$	0,00	HOMO→LUMO; HOMO-14→LUMO	$7\ a_g \rightarrow 8\ a_g$; $5\ a_g \rightarrow 8\ a_g$	$[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$1\ ^3B_{1g}$	0,50	HOMO-1→LUMO; HOMO-7→LUMO	$3\ b_{1g} \rightarrow 8\ a_g$; $2\ b_{1g} \rightarrow 8\ a_g$	$[\pi(H_2O),d_{xy}] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
$1\ ^3T_g$	$1\ ^3B_{2g}$	1,56	HOMO-8,HOMO→LUMO,LUMO; HOMO-8→HOMO-5	$2\ b_{2g},7\ a_g \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$; $2\ b_{2g} \rightarrow 3\ b_{3g}$	$[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)] \rightarrow [\pi(H_2O),d_{yz}]$
	$1\ ^3B_{3g}$	1,38	HOMO-9,HOMO→LUMO,LUMO; HOMO-5,HOMO→LUMO,LUMO	$2\ b_{3g},7\ a_g \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$; $3\ b_{3g},7\ a_g \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{yz}],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$2\ ^3B_{1g}$	1,99	HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO; HOMO-7,HOMO→LUMO,LUMO	$3\ b_{1g},7\ a_g \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$; $2\ b_{1g},7\ a_g \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$	$[\pi(H_2O),d_{xy}],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
$3\ ^3T_g$	$3\ ^3B_{2g}$	3,02	HOMO-8→LUMO; HOMO-9,HOMO-1→LUMO,LUMO	$2\ b_{2g} \rightarrow 8\ a_g$; $2\ b_{3g},3\ b_{1g} \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)],[\pi(H_2O),d_{xy}] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$3\ ^3B_{3g}$	2,93	HOMO-9→LUMO; HOMO-8,HOMO-1→LUMO,LUMO	$2\ b_{3g} \rightarrow 8\ a_g$; $2\ b_{2g},3\ b_{1g} \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)],[\pi(H_2O),d_{xy}] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$2\ ^3B_{2g}$	1,94	HOMO-9,HOMO-1→LUMO,LUMO; HOMO-8→HOMO-9	$2\ b_{3g},3\ b_{1g} \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$; $2\ b_{2g} \rightarrow 2\ b_{3g}$	$[d_{yz},\pi(H_2O)],[\pi(H_2O),d_{xy}] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)] \rightarrow [d_{yz},\pi(H_2O)]$
$2\ ^3T_g$	$2\ ^3B_{3g}$	1,86	HOMO-8,HOMO-1→LUMO,LUMO; HOMO-9→HOMO-8	$2\ b_{2g},3\ b_{1g} \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$; $2\ b_{3g} \rightarrow 2\ b_{2g}$	$[d_{xz},\pi(H_2O)],[\pi(H_2O),d_{xy}] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{yz},\pi(H_2O)] \rightarrow [d_{xz},\pi(H_2O)]$
	$3\ ^3B_{1g}$	3,24	HOMO-9,HOMO-8→LUMO,LUMO; HOMO-8,HOMO-5→LUMO,LUMO	$2\ b_{3g},2\ b_{2g} \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$; $2\ b_{2g},3\ b_{3g} \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)],[d_{xz},\pi(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)],[\pi(H_2O),d_{yz}] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$

Tabelle 80:Singulett DFT/MRCI-R

Zustand T_h	Zustand D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
$1\ ^1E_g$	$1\ ^1A_g$	0,11	HOMO,HOMO→LUMO,LUMO; HOMO-14,HOMO→LUMO,LUMO	$7\ a_g$,$7\ a_g$→$8\ a_g$,$8\ a_g$; $5\ a_g$,$7\ a_g$→$8\ a_g$,$8\ a_g$	$[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$3\ ^1A_g$	1,37	HOMO→LUMO; HOMO-14→LUMO	$7\ a_g$→$8\ a_g$; $5\ a_g$→$8\ a_g$	$[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$2\ ^1A_g$	1,15	HOMO-7,HOMO-1→LUMO,LUMO; HOMO-1,HOMO-1→LUMO,LUMO	$2\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$8\ a_g$,$8\ a_g$; $3\ b_{1g}$,$3\ b_{1g}$→$8\ a_g$,$8\ a_g$	$[\pi(H_2O),d_{xy}],[\pi(H_2O),d_{xy}]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}],[\pi(H_2O),d_{xy}]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
$1\ ^1T_g$	$1\ ^1B_{1g}$	1,22	HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO; HOMO-7,HOMO→LUMO,LUMO	$3\ b_{1g}$,$7\ a_g$→$8\ a_g$,$8\ a_g$; $2\ b_{1g}$,$7\ a_g$→$8\ a_g$,$8\ a_g$	$[\pi(H_2O),d_{xy}],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$1\ ^1B_{2g}$	1,84	HOMO-8,HOMO→LUMO,LUMO; HOMO-2,HOMO→LUMO,LUMO	$2\ b_{2g}$,$7\ a_g$→$8\ a_g$,$8\ a_g$; $3\ b_{2g}$,$7\ a_g$→$8\ a_g$,$8\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xz}],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$1\ ^1B_{3g}$	1,91	HOMO-8,HOMO→LUMO,LUMO; HOMO-2,HOMO→LUMO,LUMO	$2\ b_{2g}$,$7\ a_g$→$8\ a_g$,$8\ a_g$; $3\ b_{2g}$,$7\ a_g$→$8\ a_g$,$8\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xz}],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)]\rightarrow[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$

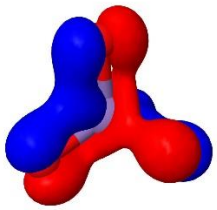
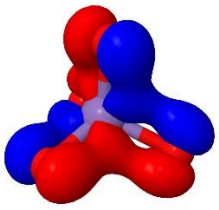
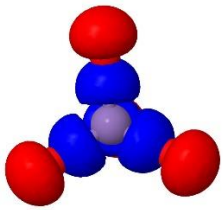
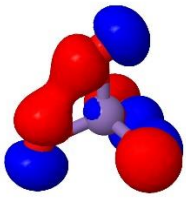
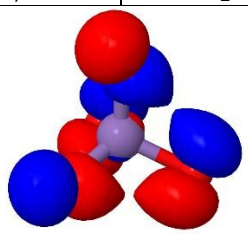
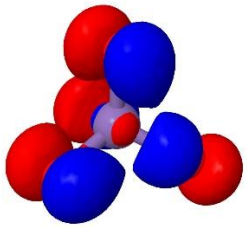
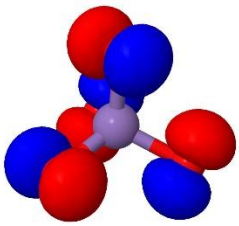
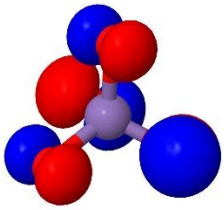
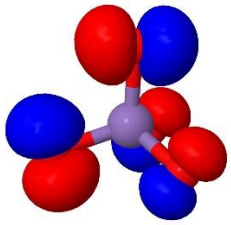
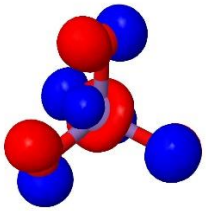
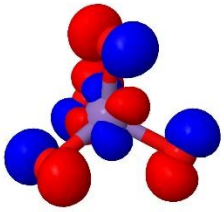
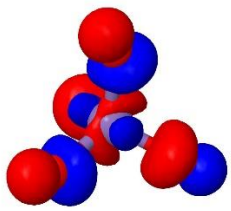
Tabelle 81: Triplett DFT/MRCI-R

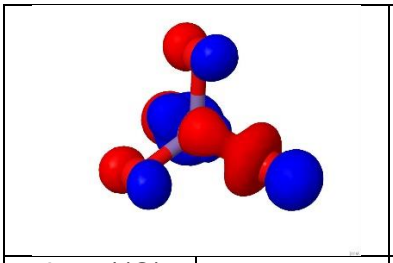
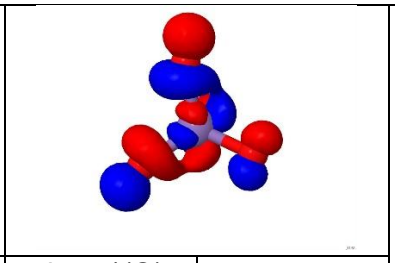
Zustand T_h	Zustand D_{2h}	E[eV]	MO-Anregung	Hauptkonfiguration	Anregungsart
$1\ ^3A_g$	$1\ ^1A_g$	0,00	HOMO→LUMO; HOMO-14→LUMO	$7\ a_g \rightarrow 8\ a_g$; $5\ a_g \rightarrow 8\ a_g$	$[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$1\ ^1B_{1g}$	0,44	HOMO-1,HOMO→LUMO,LUMO; HOMO-7,HOMO→LUMO,LUMO	$3\ b_{1g},7\ a_g \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$; $2\ b_{1g},7\ a_g \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$	$[\pi(H_2O),d_{xy}],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
$3\ ^3T_g$	$3\ ^1B_{2g}$	2,75	HOMO-8→LUMO; HOMO-2→LUMO	$2\ b_{2g} \rightarrow 8\ a_g$; $3\ b_{2g} \rightarrow 8\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xz}] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$3\ ^1B_{3g}$	2,70	HOMO-9→LUMO; HOMO-5→LUMO	$2\ b_{3g} \rightarrow 8\ a_g$; $3\ b_{3g} \rightarrow 8\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{yz}] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$1\ ^1B_{2g}$	0,63	HOMO-8,HOMO→LUMO,LUMO; HOMO-2,HOMO→LUMO,LUMO	$2\ b_{2g},7\ a_g \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$; $3\ b_{2g},7\ a_g \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xz}],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
$1\ ^3T_g$	$1\ ^1B_{3g}$	0,67	HOMO-9,HOMO→LUMO,LUMO; HOMO-5,HOMO→LUMO,LUMO	$2\ b_{3g},7\ a_g \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$; $3\ b_{3g},7\ a_g \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{yz}],[d_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$2\ ^1B_{1g}$	0,70	HOMO-1→LUMO; HOMO-7→LUMO	$3\ b_{1g} \rightarrow 8\ a_g$; $2\ b_{1g} \rightarrow 8\ a_g$	$[\pi(H_2O),d_{xy}] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{xy}] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$2\ ^1B_{2g}$	1,40	HOMO-9,HOMO-1→LUMO,LUMO; HOMO-5,HOMO-1→LUMO,LUMO	$2\ b_{3g},3\ b_{1g} \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$; $3\ b_{3g},3\ b_{1g} \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)],[\pi(H_2O),d_{xy}] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[\pi(H_2O),d_{yz}],[\pi(H_2O),d_{xy}] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
$2\ ^3T_g$	$2\ ^1B_{3g}$	1,50	HOMO-8,HOMO-1→LUMO,LUMO; HOMO-8,HOMO-7→LUMO,LUMO	$2\ b_{2g},3\ b_{1g} \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$; $2\ b_{2g},2\ b_{1g} \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$	$[d_{xz},\pi(H_2O)],[\pi(H_2O),d_{xy}] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)],[\pi(H_2O),d_{xy}] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$
	$3\ ^1B_{1g}$	2,70	HOMO-9,HOMO-8→LUMO,LUMO; HOMO-8,HOMO-5→LUMO,LUMO	$2\ b_{3g},2\ b_{2g} \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$; $2\ b_{2g},3\ b_{3g} \rightarrow 8\ a_g,8\ a_g$	$[d_{yz},\pi(H_2O)],[d_{xz},\pi(H_2O)] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$; $[d_{xz},\pi(H_2O)],[\pi(H_2O),d_{yz}] \rightarrow [d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)],[d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)]$

7.3 Orbitalbilder Übergangsmetallkomplexe

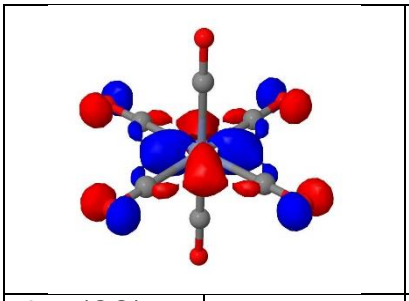
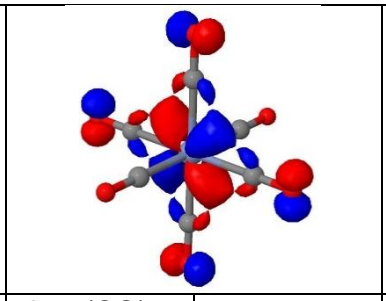
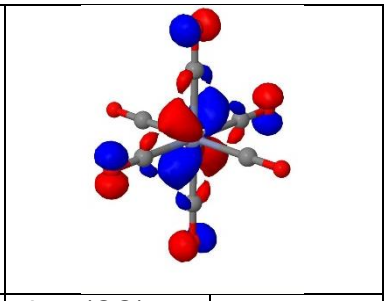
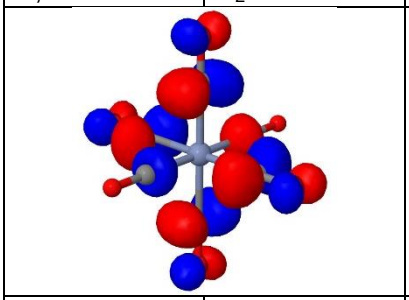
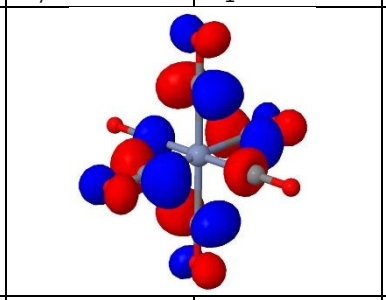
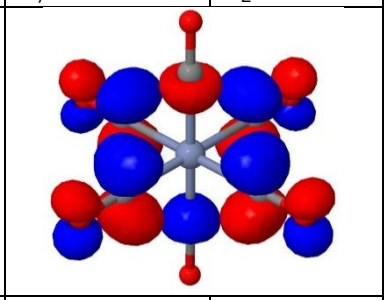
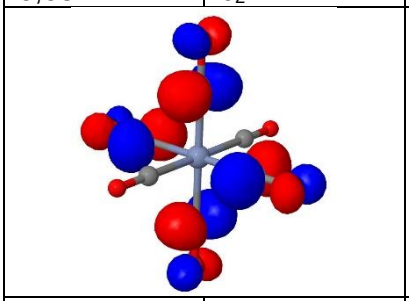
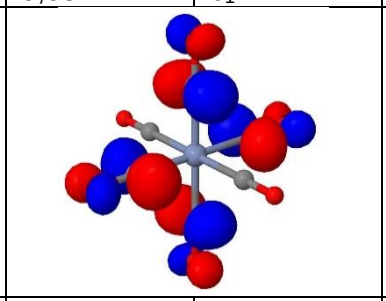
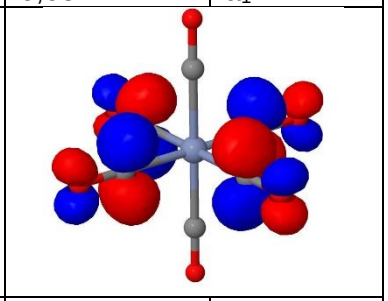
In den nachgehenden Tabellen sind wesentliche Orbitalbilder der Übergangsmetallkomplexe dargestellt. Des Weiteren sind die Bezeichnungen der Orbitale sowie die Symmetrie aufgelistet. Da es bei Übergangsmetallkomplexen oft keine eindeutige Zuordnung gibt, ob das Orbital d-,π- oder σ-Charakter aufweist, werden im Nachfolgenden nur die größten Anteile der Orbitaldichten für die Zuordnung verwendet.

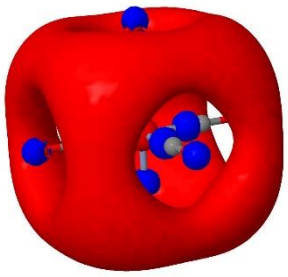
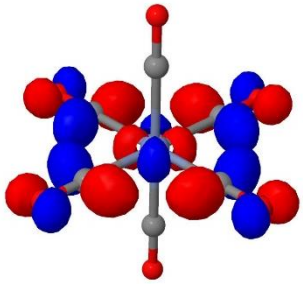
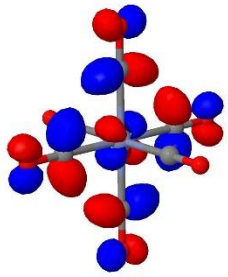
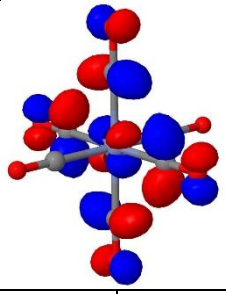
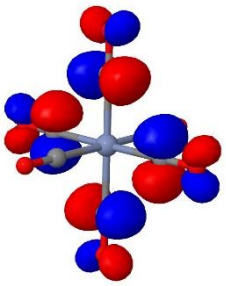
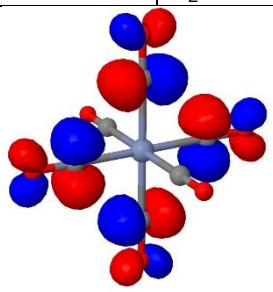
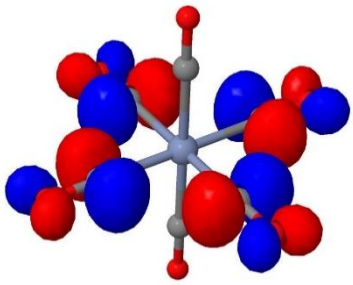
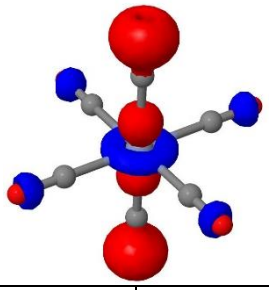
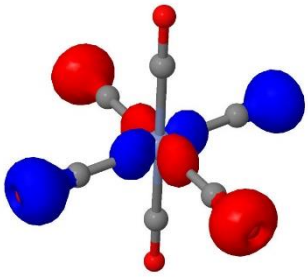
7.3.1 Permanganat $[MnO_4]^-$:

					
d_{z^2},π(O)	HOMO-8	$d_{x^2-y^2}$,σ(O)	HOMO-7	σ(O)	HOMO-6
0,05	a_1	0,05	a_2	0,05	a_1
					
π(O)	HOMO-5	σ(O)	HOMO-4	σ(O)	HOMO-3
0,05	a_1	0,05	b_2	0,05	b_1
					
σ(O)	HOMO-2	σ(O)	HOMO-1	π(O)	HOMO
0,05	a_2	0,05	b_1	0,05	b_2
					
$d^*_{z^2}$,π*(O)	LUMO	$d^*_{x^2-y^2}$,σ*(O)	LUMO+1	d^*_{xy},σ*(O)	LUMO+2
0,05	a_1	0,05	a_2	0,05	a_1

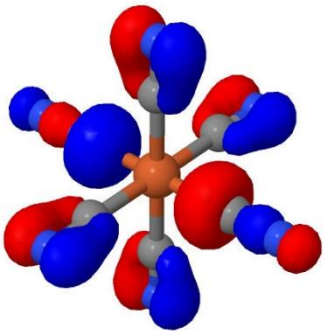
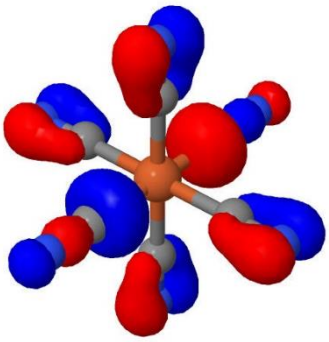
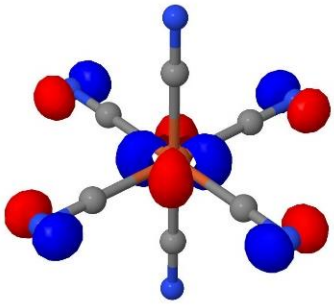
			
d^*_{xz},σ*(O)	LUMO+3	d^*_{yz},σ*(O)	LUMO+4
0,05	b_1	0,05	b_2

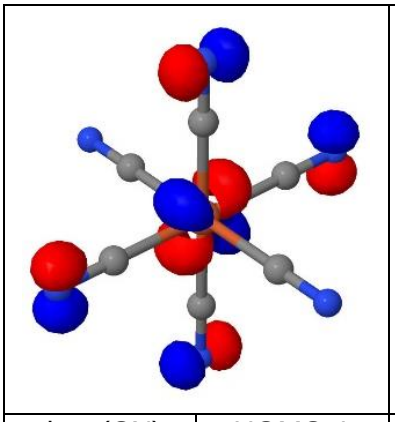
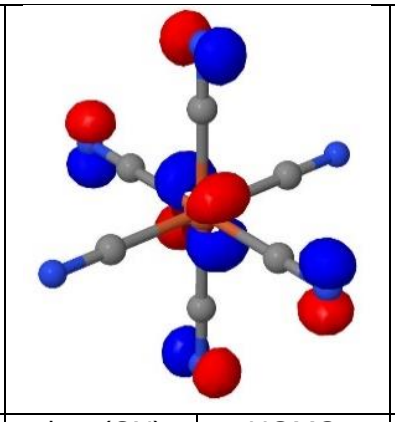
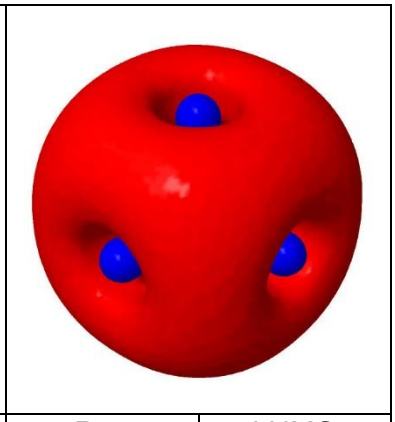
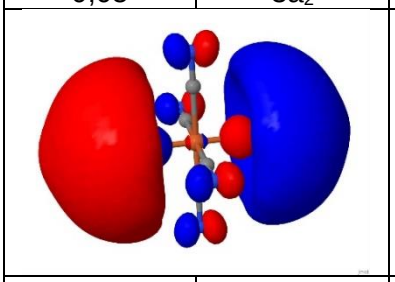
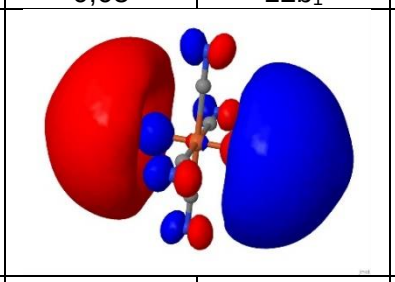
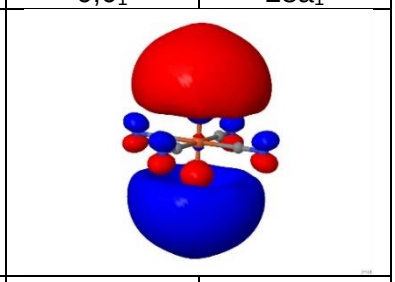
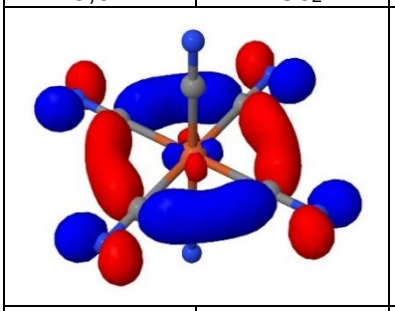
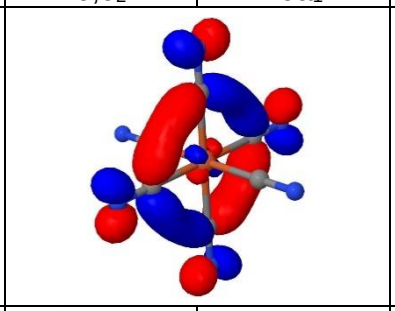
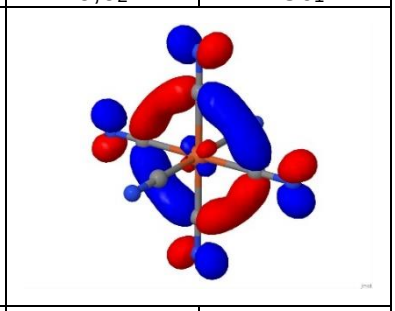
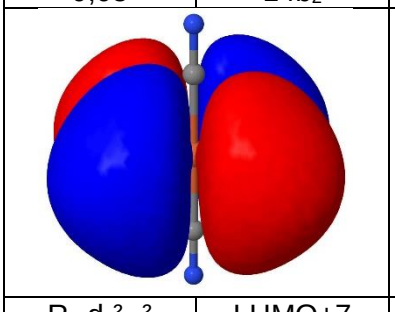
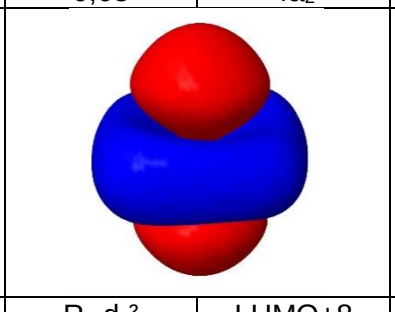
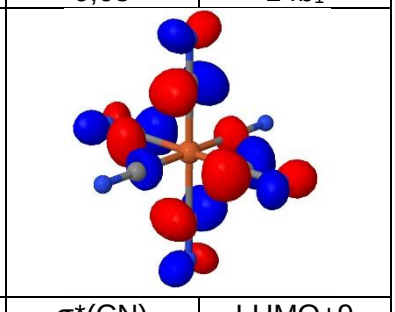
7.3.2 Chromhexacarbonyl $Cr(CO)_6$:

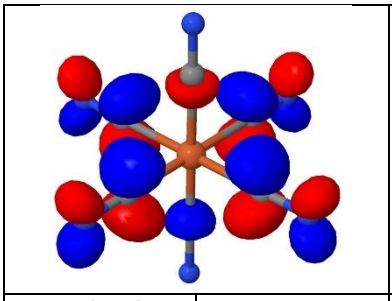
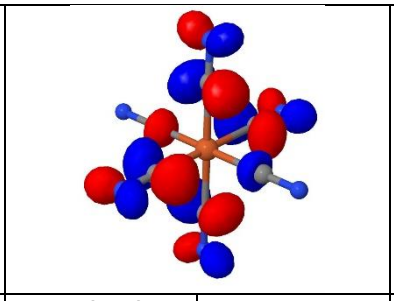
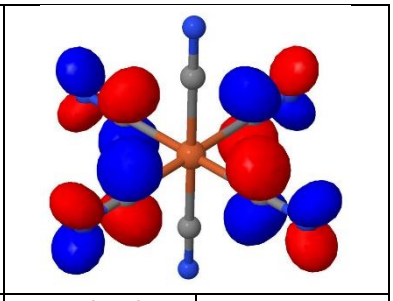
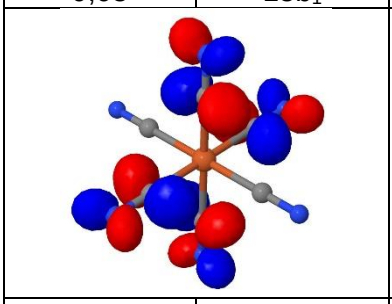
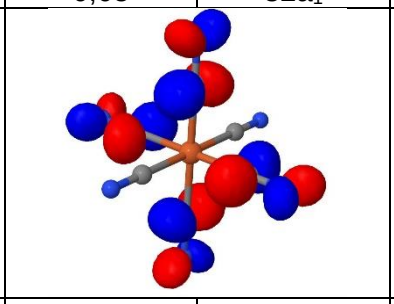
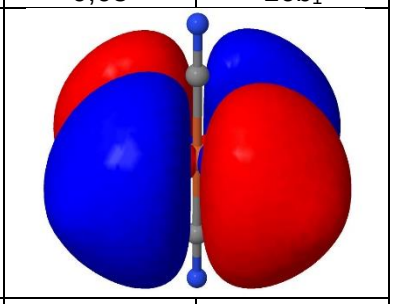
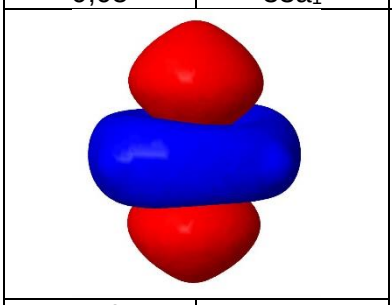
					
d_{xy},σ(CO)	HOMO-2	d_{xz},π(CO)	HOMO-1	d_{yz},π(CO)	HOMO
0,05	a_2	0,05	b_1	0,05	b_2
					
σ*(CO)	LUMO	σ*(CO)	LUMO+1	π*(CO)	LUMO+2
0,05	b_2	0,05	b_1	0,05	a_1
					
σ*(CO)	LUMO+3	σ*(CO)	LUMO+4	π*(CO)	LUMO+5
0,05	b_2	0,05	b_1	0,05	a_1

					
R_y-s	LUMO+6	d^*_{xy},σ*(CO)	LUMO+7	d^*_{yz},π*(CO)	LUMO+8
0,03	a_1	0,05	a_2	0,05	b_2
					
d^*_{xz},π*(CO)	LUMO+9	π*(CO)	LUMO+10	π*(CO)	LUMO+11
0,05	b_1	0,05	b_1	0,05	b_2
					
σ*(CO)	LUMO+12	$d^*_{z^2}$;σ*(CO)	LUMO+13	$d^*_{x^2-y^2}$;σ*(CO)	LUMO+14
0,05	a_2	0,05	a_1	0,05	a_1

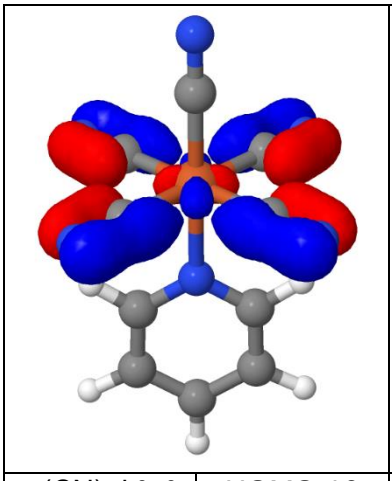
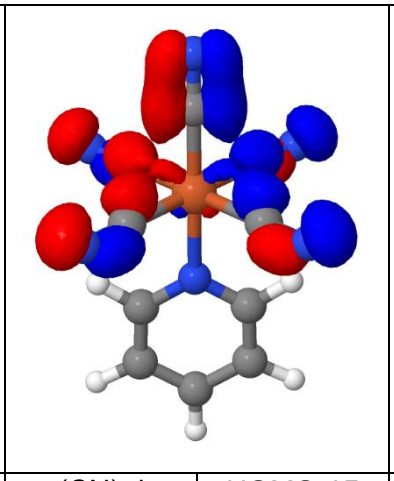
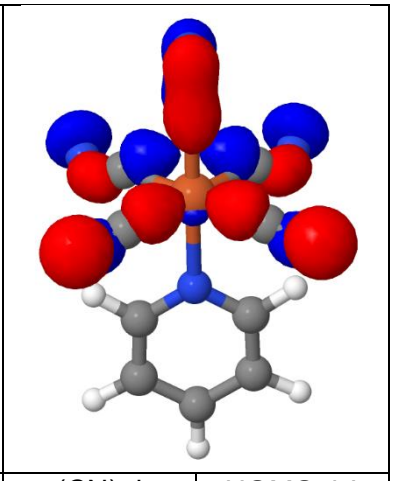
7.3.3 Hexacyanidoferrat(II) $[Fe(CN)_6]^{4-}$:

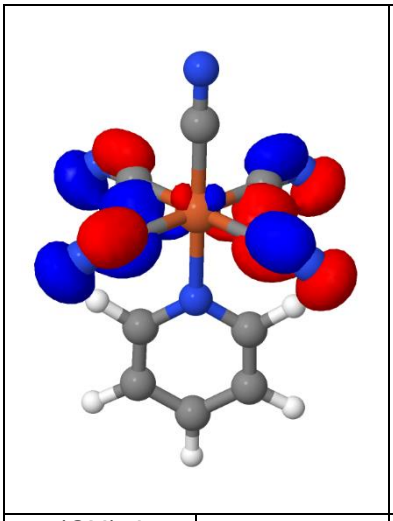
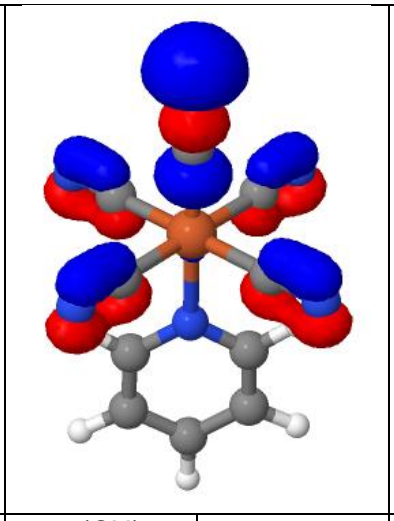
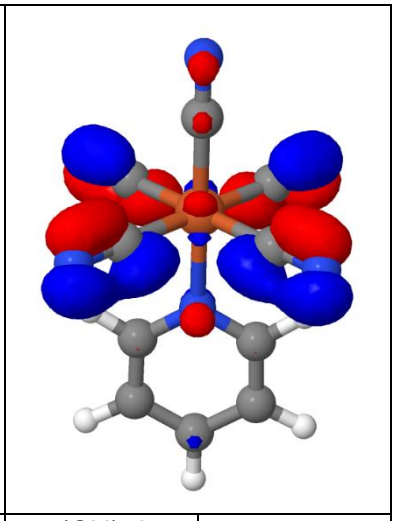
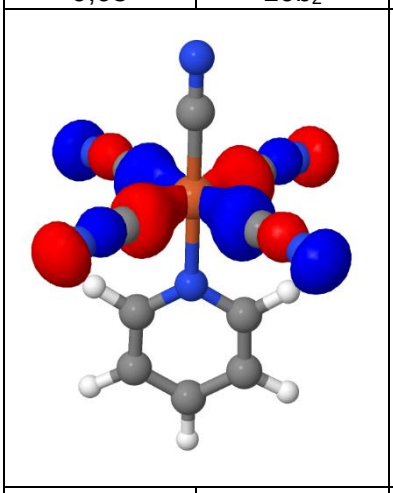
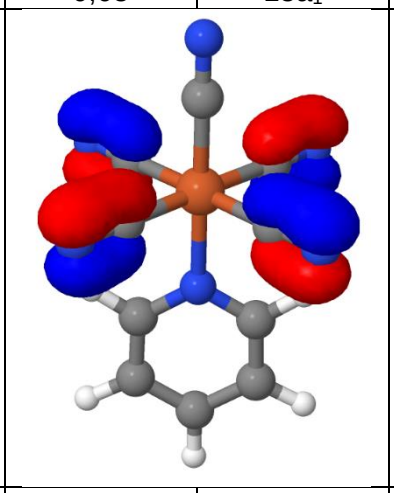
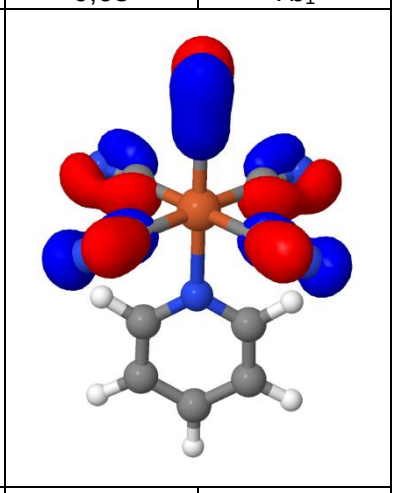
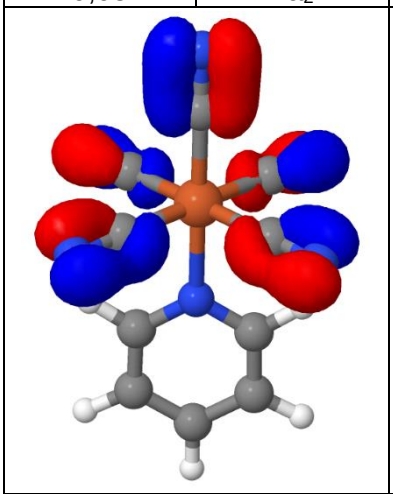
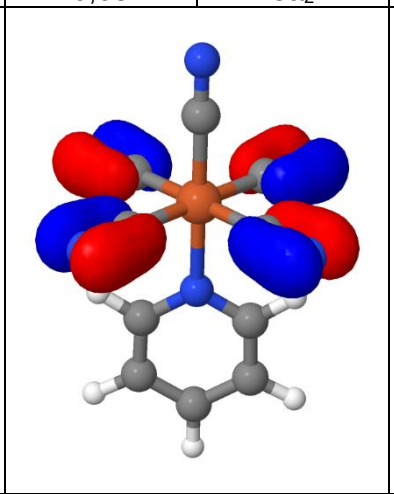
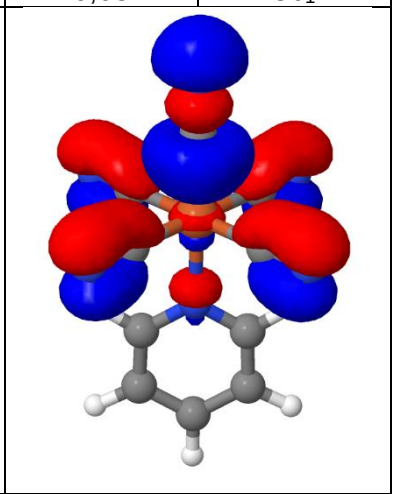
					
σ(CN)	HOMO-4	σ(CN)	HOMO-3	d_{xy},σ(CN)	HOMO-2
0,05	$27a_1$	0,05	$11b_2$	0,05	$12b_2$

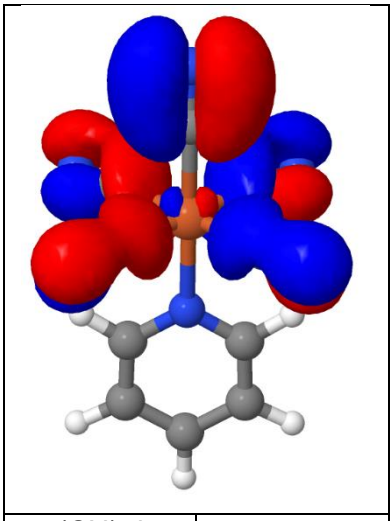
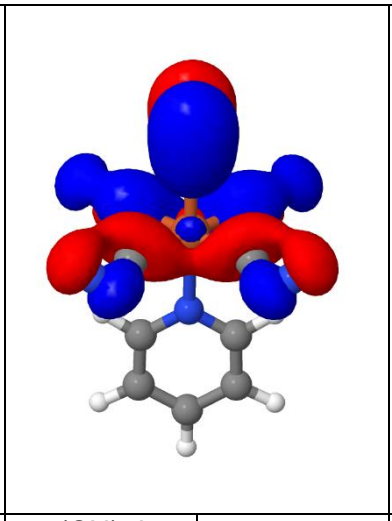
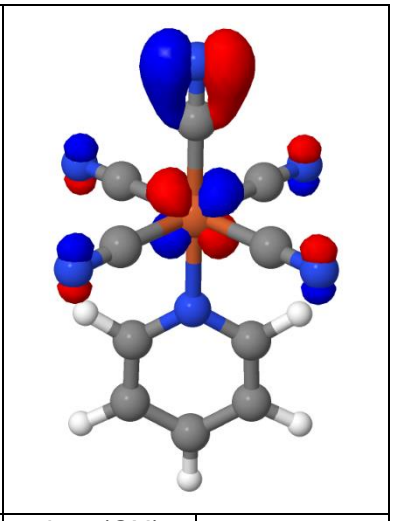
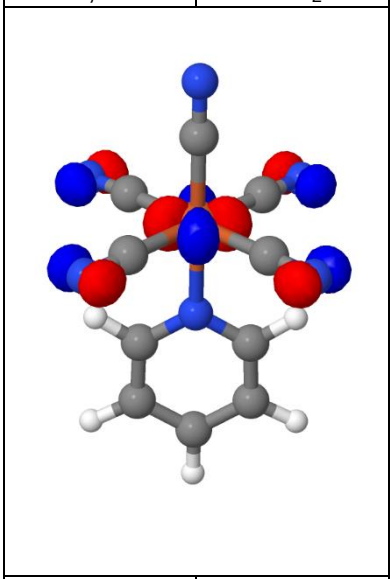
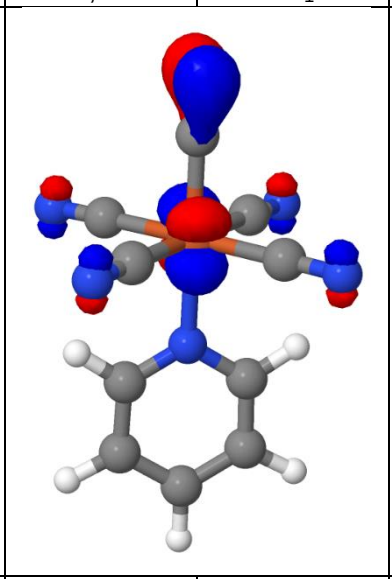
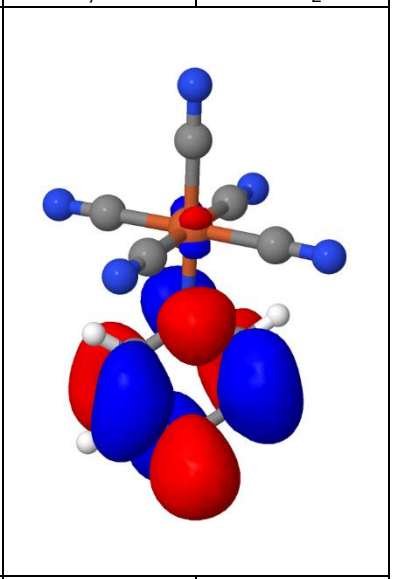
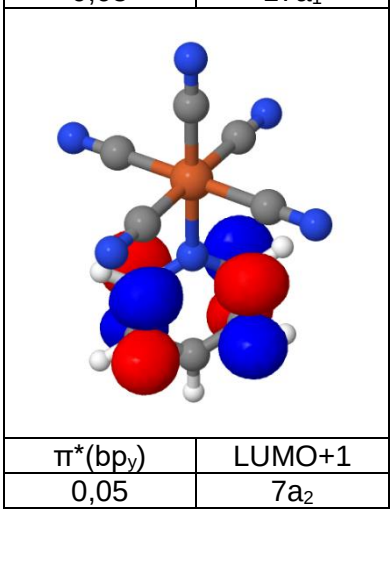
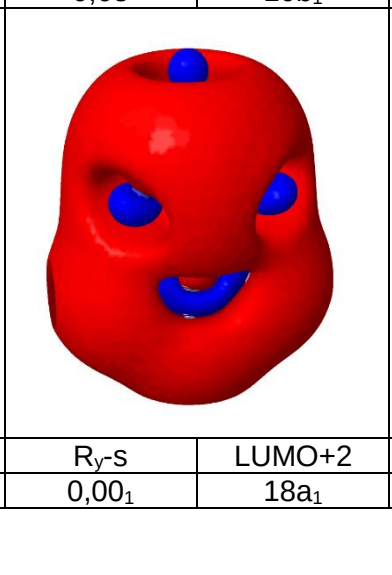
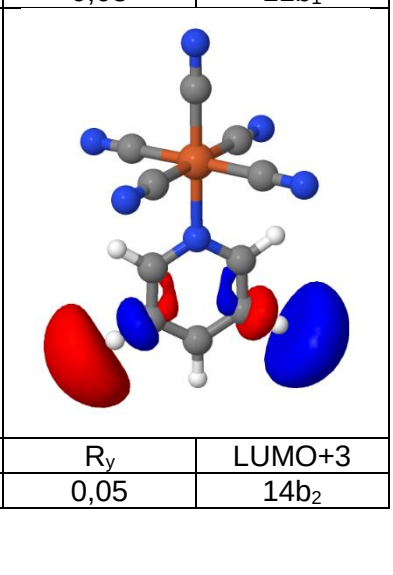
					
d_{yz},π(CN)	HOMO-1	d_{xz},π(CN)	HOMO	R_y-s	LUMO
0,05	$3a_2$	0,05	$12b_1$	$0,0_1$	$28a_1$
					
R_y-p_y	LUMO+1	R_y-p_x	LUMO+2	R_y-p_z	LUMO+3
0,02	$13b_2$	$0,0_2$	$29a_1$	$0,0_2$	$13b_1$
					
d^*_{xy},σ*(CN)	LUMO+4	d^*_{yz},π*(CN)	LUMO+5	d^*_{xz},π*(CN)	LUMO+6
0,05	$14b_2$	0,05	$4a_2$	0,05	$14b_1$
					
R_y-d_x^2-$_y^2$	LUMO+7	R_y-d_z^2	LUMO+8	σ*(CN)	LUMO+9
0,05	$30a_1$	0,05	$31a_1$	0,05	$_15b_2$

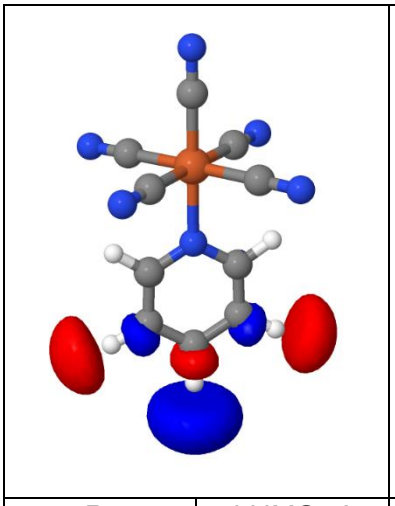
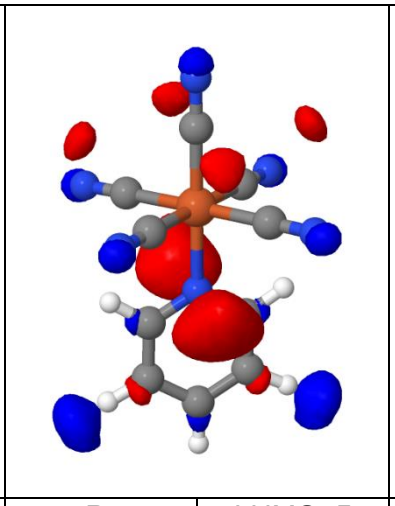
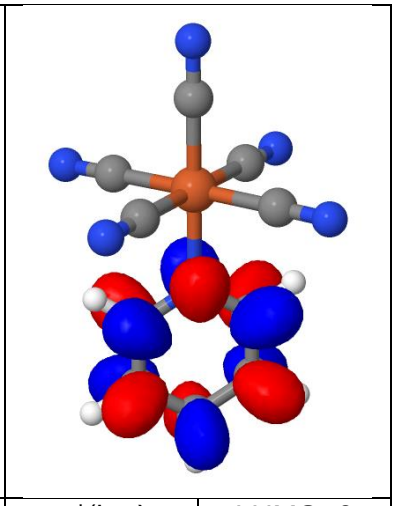
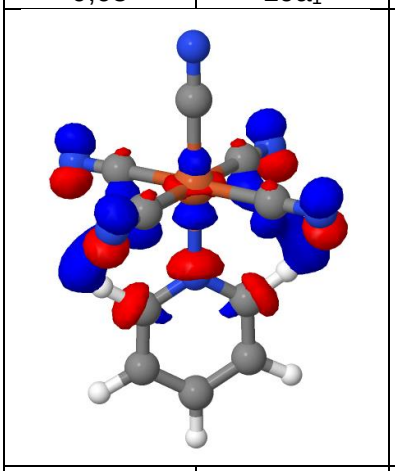
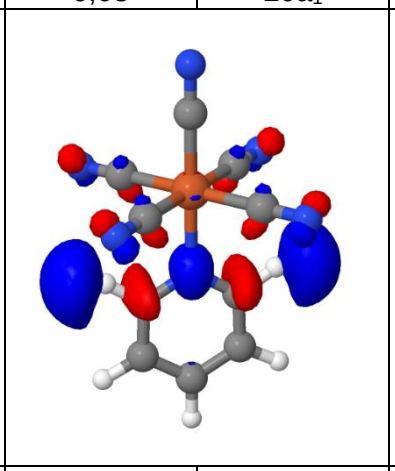
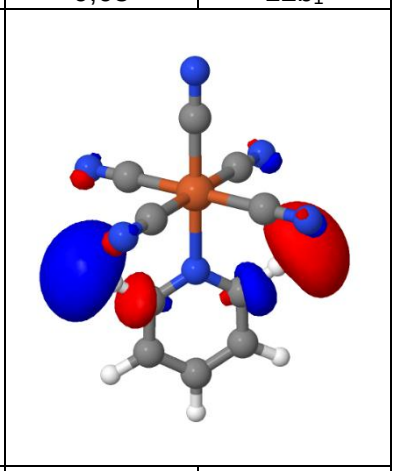
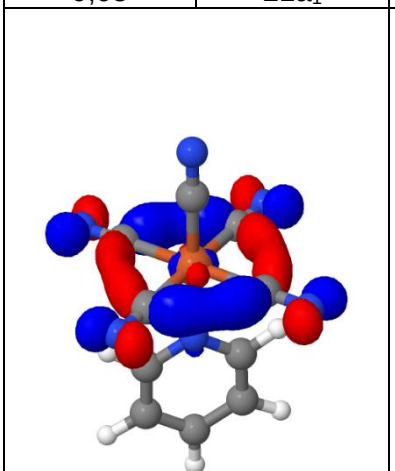
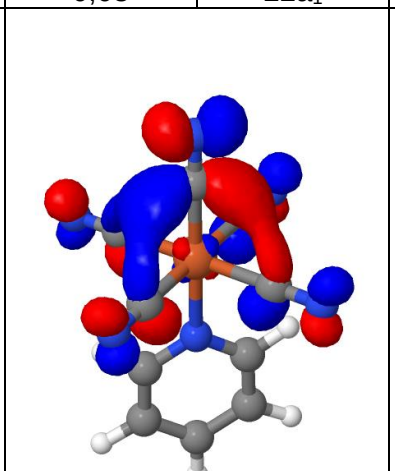
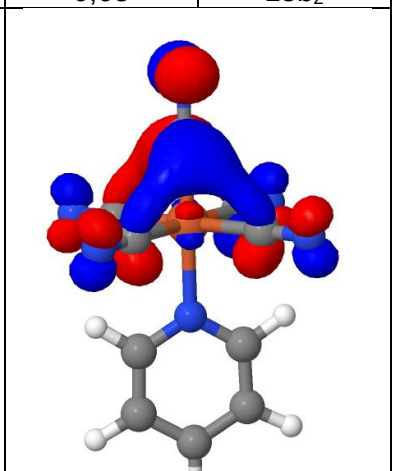
					
π*(CN)	LUMO+10	σ*(CN)	LUMO+11	π*(CN)	LUMO+12
0,05	$15b_1$	0,05	$32a_1$	0,05	$16b_1$
					
σ*(CN)	LUMO+13	σ*(CN)	LUMO14	R_y-$d_{x^2-y^2}$	LUMO+15
0,05	$33a_1$	0,05	$16b_2$	0,05	$34a_1$
					
R_y-d_{z^2}	LUMO+16				
0,05	$35a_1$				

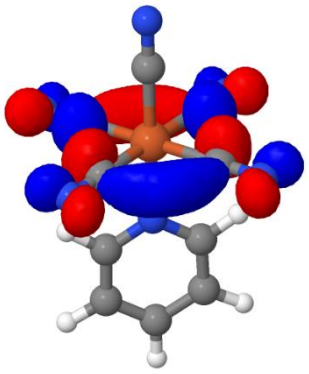
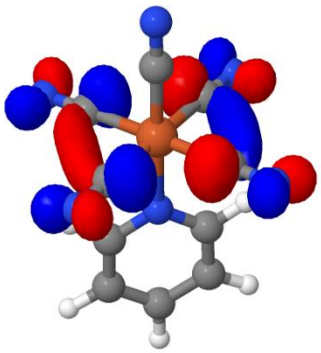
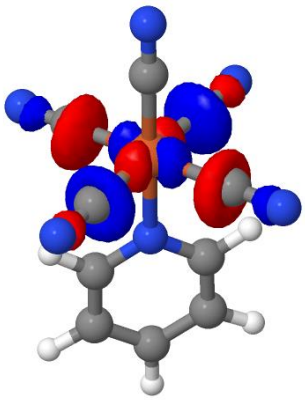
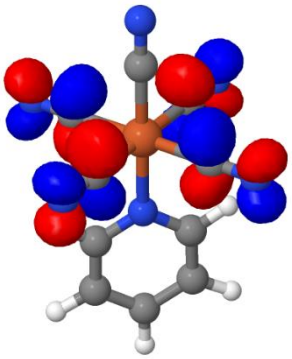
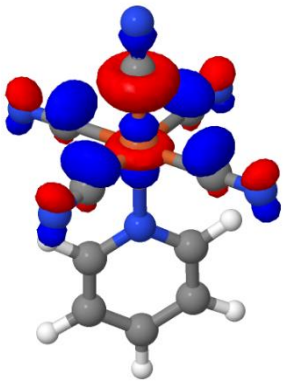
7.3.4 Pentacyanidopyridilferrat(II) $[Fe(CN)_5(py)]^{3-}$:

					
σ(CN),$d_{x^2-y^2}$	HOMO-16	π(CN),d_{yz}	HOMO-15	σ(CN),d_{xz}	HOMO-14
0,05	14 a_1	0,05	$9b_2$	0,05	$6b_1$

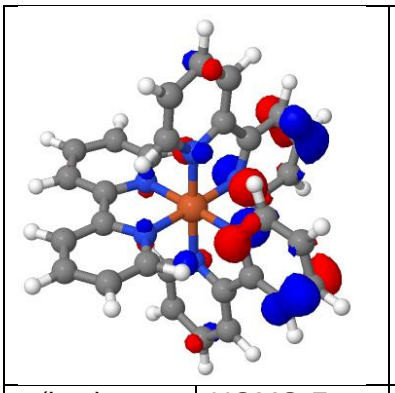
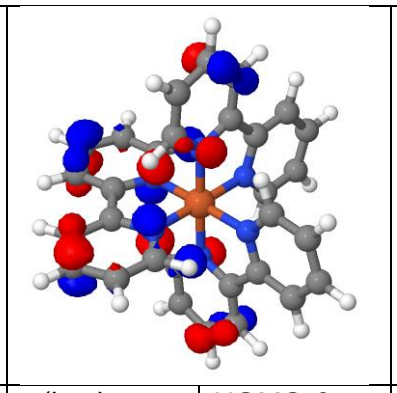
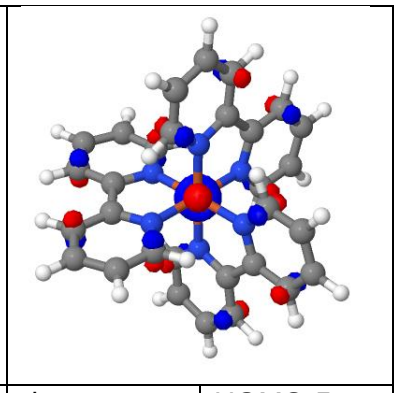
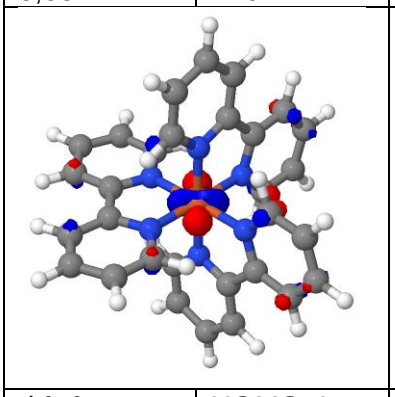
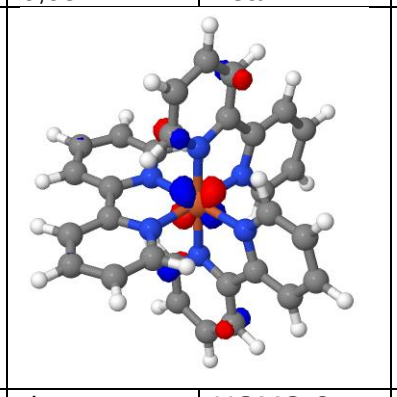
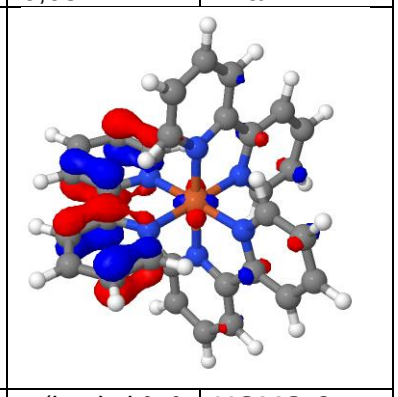
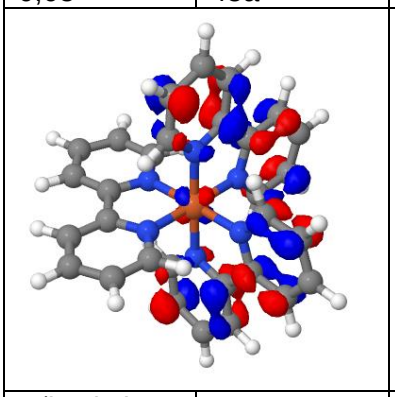
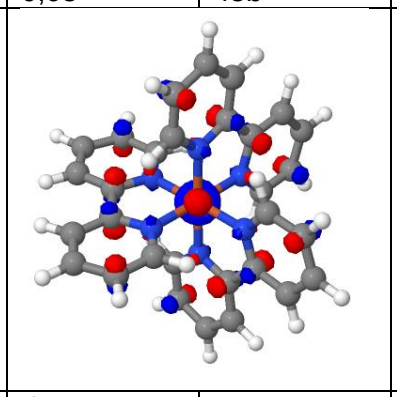
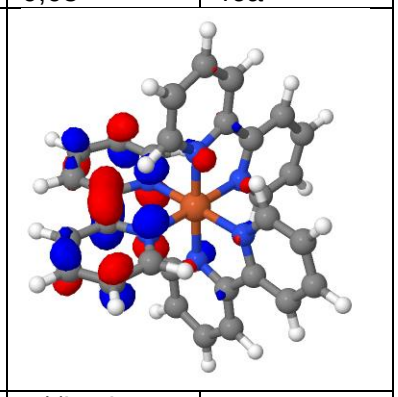
					
σ(CN),d_{yz}	HOMO-13	π(CN)	HOMO-12	π(CN),d_{xz}	HOMO-11
0,05	$10b_2$	0,05	$15a_1$	0,05	$7b_1$
					
d_{xy},σ(CN)	HOMO-10	π(CN)	HOMO-9	σ(CN)	HOMO-8
0,05	$4a_2$	0,05	$5a_2$	0,05	$8b_1$
					
σ(CN)	HOMO-7	σ(CN)	HOMO-6	π,σ(CN),d_{z^2}	HOMO-5
0,05	$11b_2$	0,05	$6a_2$	0,03	$16a_1$

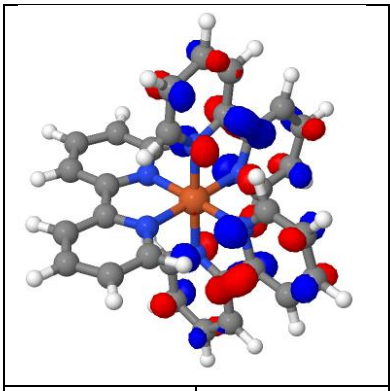
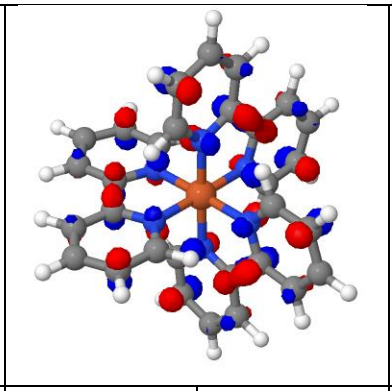
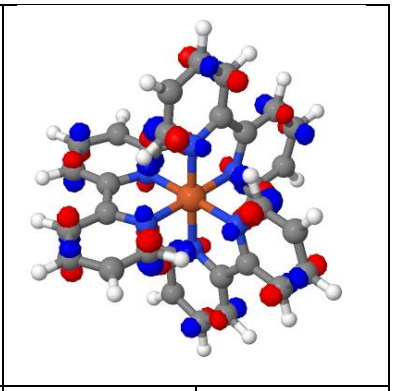
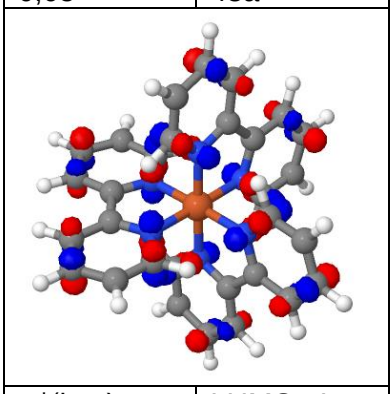
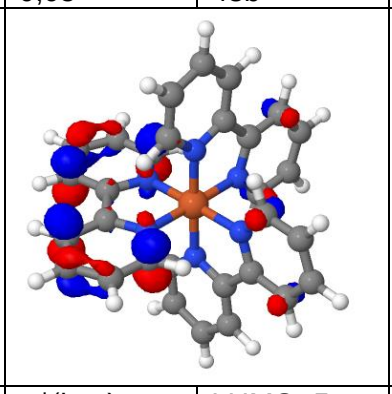
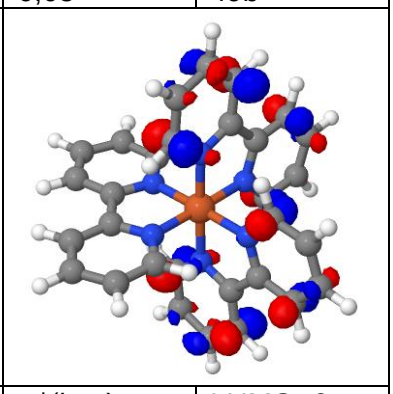
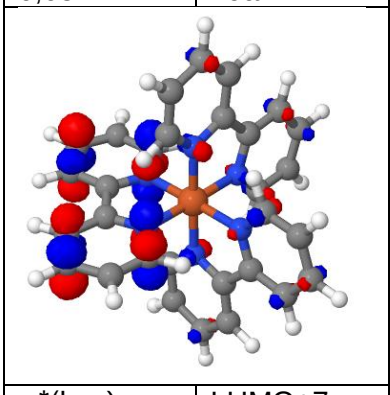
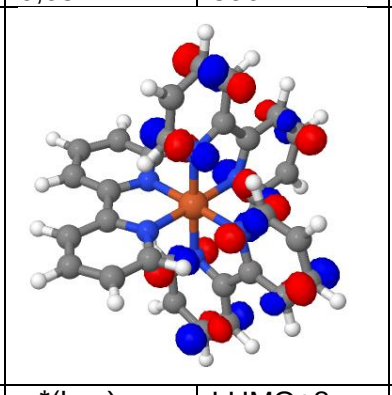
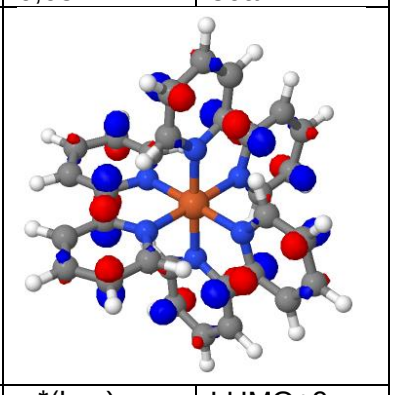
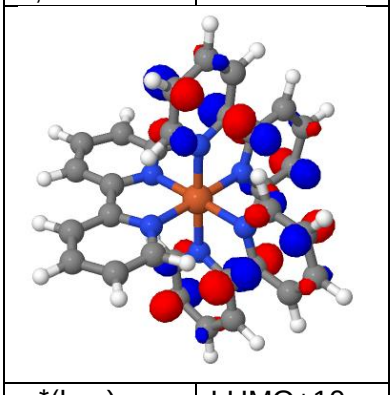
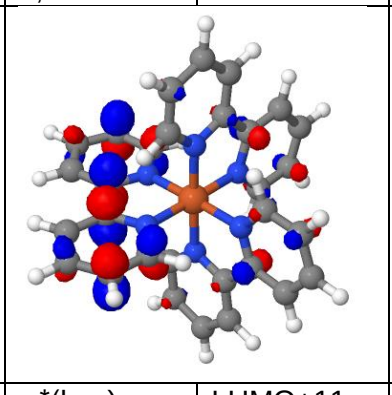
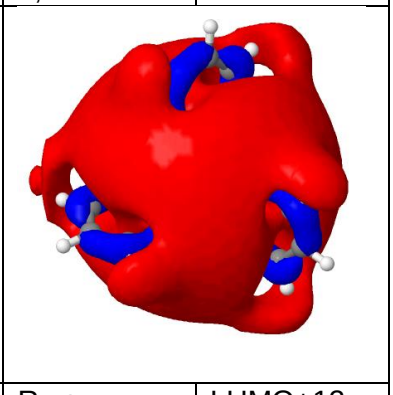
					
$\pi(CN),d_{yz}$	HOMO-4	$\pi(CN),d_{xz}$	HOMO-3	$d_{yz},\pi(CN)$	HOMO-2
0,03	$12b_2$	0,03	$9b_1$	0,05	$13b_2$
					
$d_{x^2-y^2},\sigma(CN)$	HOMO-1	$d_{xz},\sigma(CN)$	HOMO	$\pi^*(bp_y),d_{xz}$	LUMO
0,05	$17a_1$	0,05	$10b_1$	0,03	$11b_1$
					
$\pi^*(bp_y)$	LUMO+1	R_y-s	LUMO+2	R_y	LUMO+3
0,05	$7a_2$	$0,00_1$	$18a_1$	0,05	$14b_2$

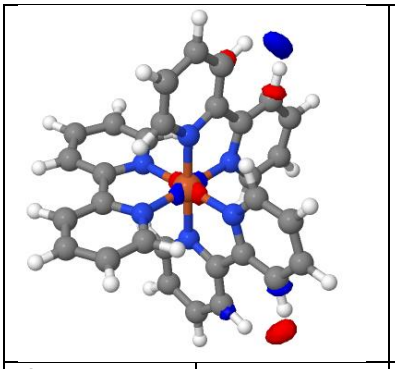
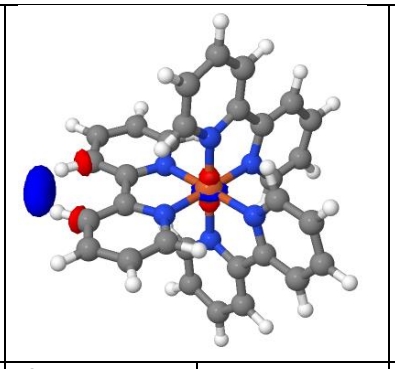
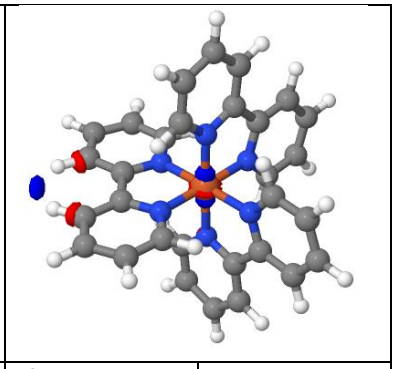
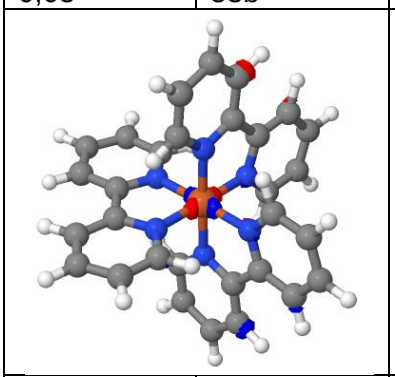
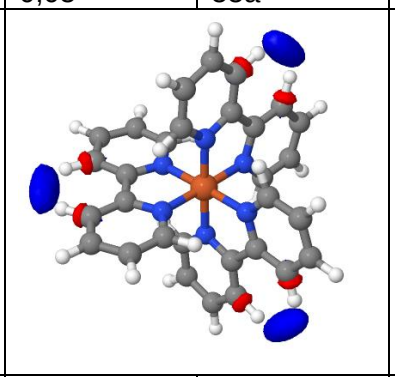
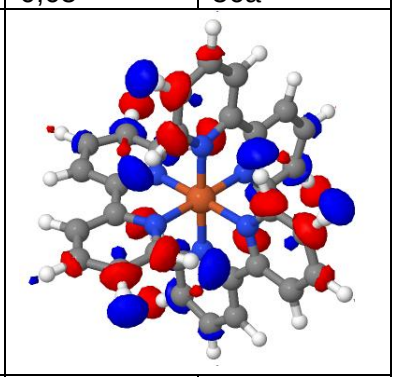
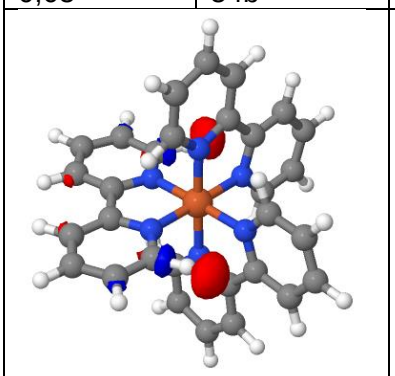
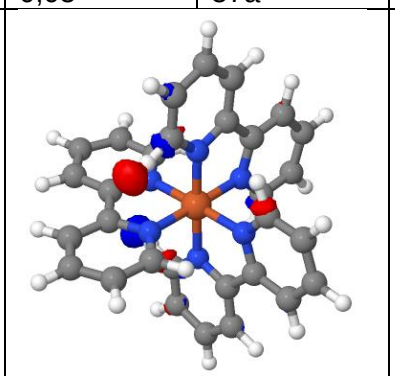
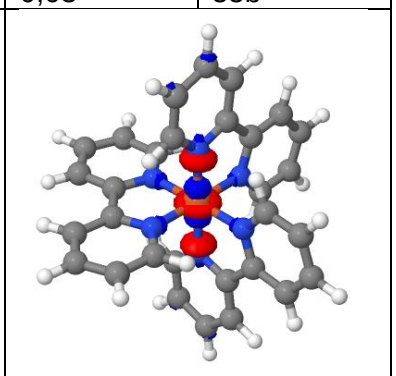
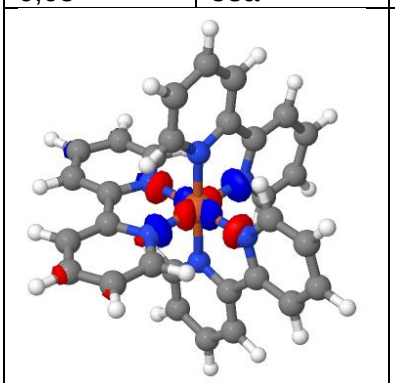
					
R_y	LUMO+4	R_y	LUMO+5	$\pi^*(bp_y)$	LUMO+6
0,05	$19a_1$	0,03	$20a_1$	0,05	$12b_1$
					
$d^*_{z^2};\pi^*(bp_y)$	LUMO+7	$\sigma^*(CN)$	LUMO+8	$\sigma^*(bp_y)$	LUMO+9
0,05	$21a_1$	0,03	$22a_1$	0,05	$15b_2$
					
$\sigma^*(CN),d^*_{x^2-y^2}$	LUMO+10	$\pi^*(CN),d^*_{yz}$	LUMO+11	$\pi^*(CN),d^*_{xz}$	LUMO+12
0,05	$23a_1$	0,05	$16b_2$	0,05	$13b_1$

					
σ*(CN)	LUMO+13	σ*(CN)	LUMO+14	d^*_{xy}σ*(CN)	LUMO+15
0,05	$14b_1$	0,05	$17b_2$	0,05	$8a_2$
					
π*(CN)	LUMO+16	$d^*_{z^2}$;π*(CN)	LUMO+17		
0,05	$9a_2$	0,05	$24a_1$		

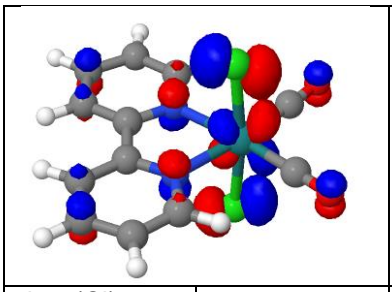
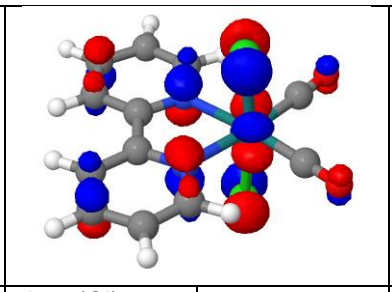
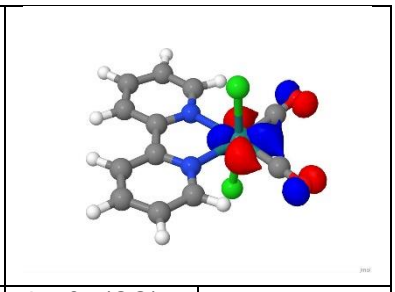
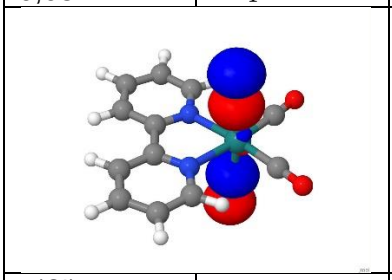
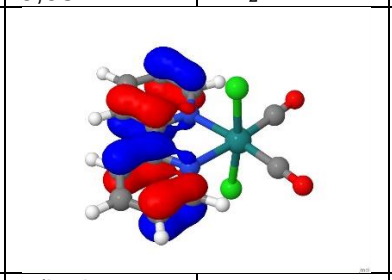
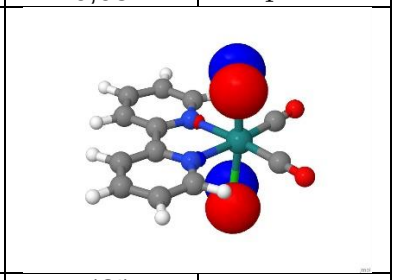
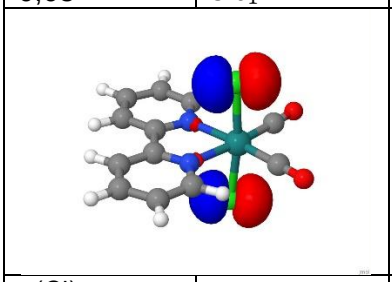
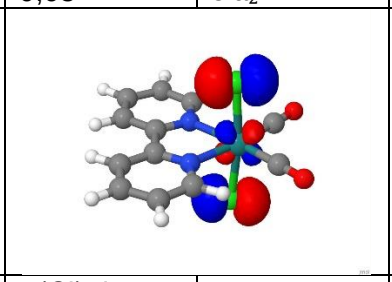
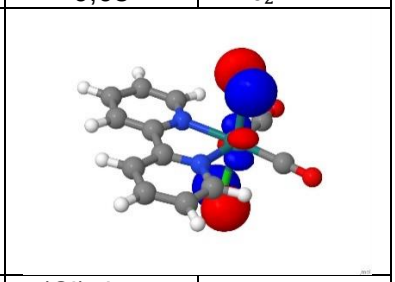
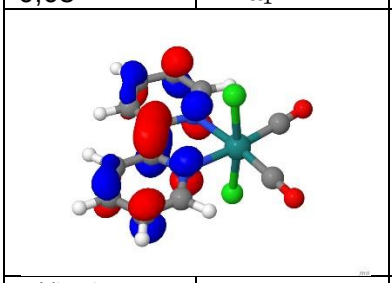
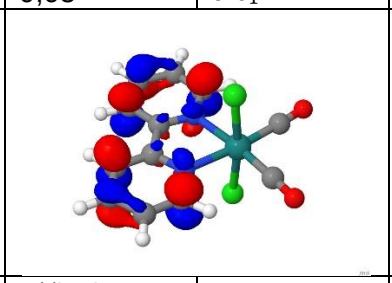
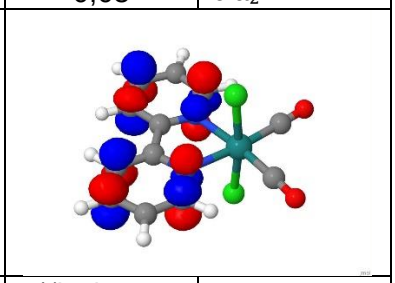
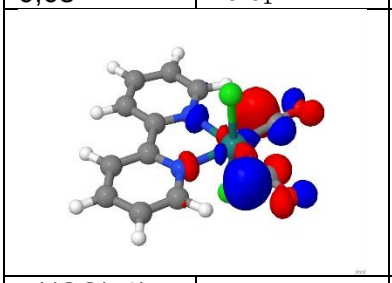
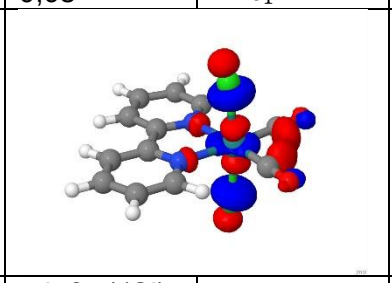
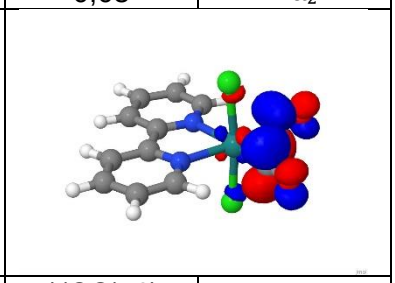
7.3.5 Tris(2,2'-Bipyridine)ferrat(II) $[Fe(bpy)_3]^{2+}$

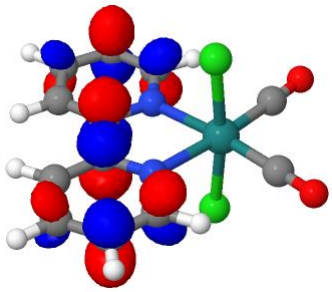
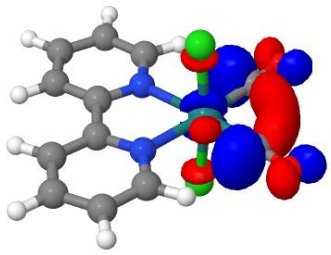
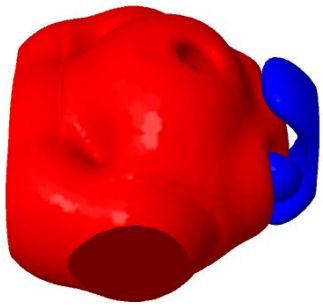
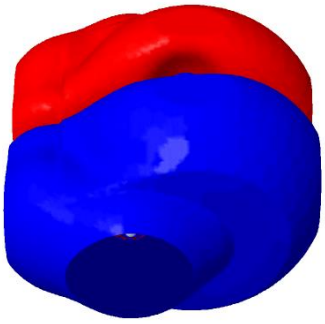
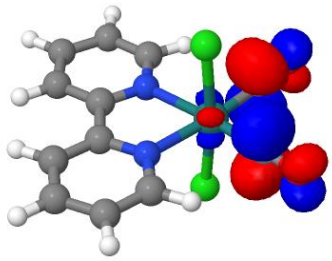
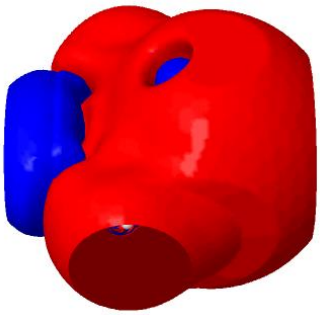
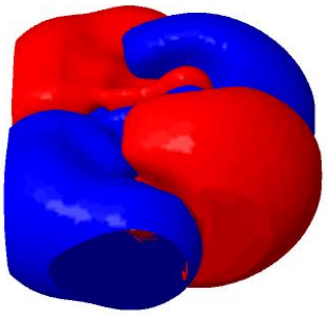
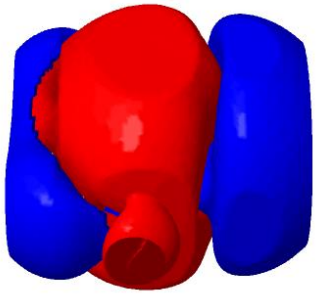
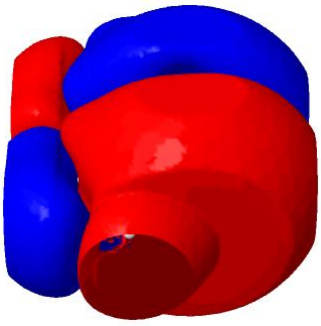
					
π(bpy)	HOMO-7	π(bpy)	HOMO-6	d_{z^2}	HOMO-5
0,05	44b	0,05	43a	0,05	44a
					
$d_{x^2-y^2}$	HOMO-4	d_{xz}	HOMO-3	π(bpy),$d_{x^2-y^2}$	HOMO-2
0,05	45a	0,05	45b	0,05	46a
					
π(bpy),d_{xz}	HOMO-1	d_{z^2}	HOMO	π*(bpy)	LUMO
0,05	46b	0,05	47a	0,05	47b

					
π*(bpy)	LUMO+1	π*(bpy)	LUMO+2	π*(bpy)	LUMO+3
0,05	48a	0,05	48b	0,05	49b
					
π*(bpy)	LUMO+4	π*(bpy)	LUMO+5	π*(bpy)	LUMO+6
0,05	49a	0,05	50b	0,05	50a
					
π*(bpy)	LUMO+7	π*(bpy)	LUMO+8	π*(bpy)	LUMO+9
0,05	51a	0,05	51b	0,05	52a
					
π*(bpy)	LUMO+10	π*(bpy)	LUMO+11	Ry-s	LUMO+12
0,05	5_2b	0,05	53a	0,01	54a

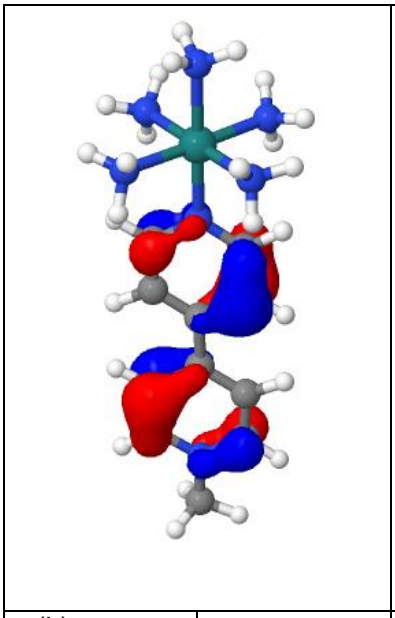
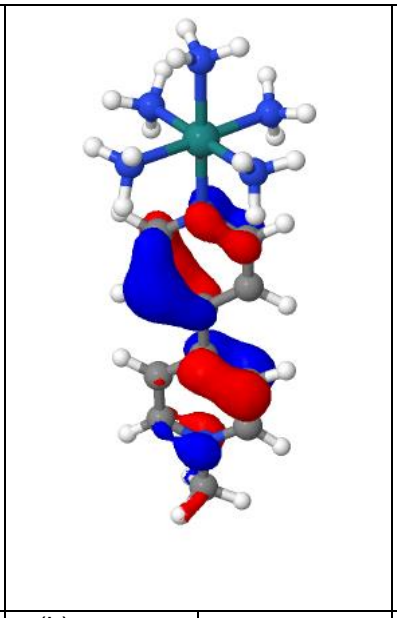
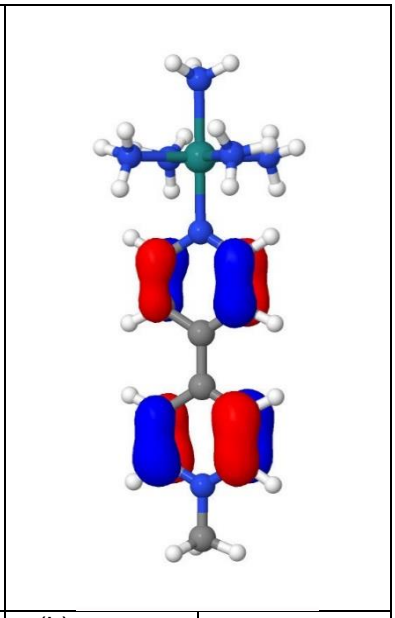
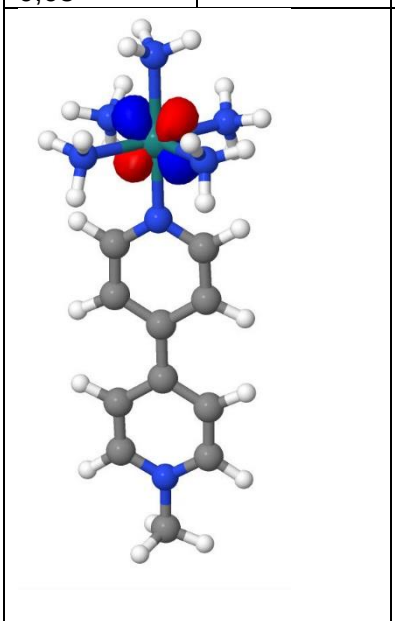
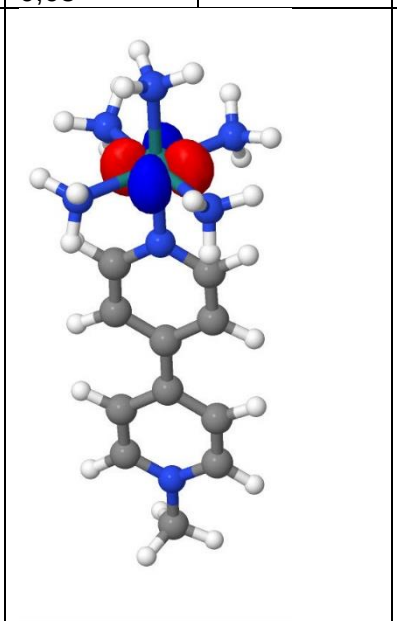
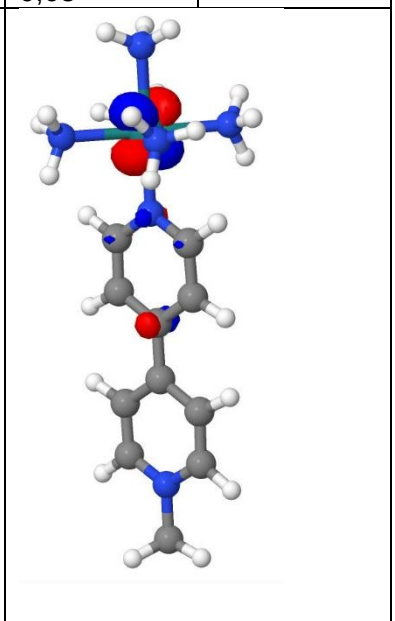
					
$d^*_{x^2-y^2}$	LUMO+13	$d^*_{z^2}$	LUMO+14	$d^*_{z^2}$	LUMO+15
0,05	53b	0,05	55a	0,05	56a
					
$d^*_{x^2-y^2}$	LUMO+16	Ry	LUMO+17	Ry	LUMO+18
0,05	54b	0,05	57a	0,03	55b
					
Ry	LUMO+19	Ry	LUMO+20	$d^*_{z^2}$	LUMO+21
0,05	58a	0,05	56b	0,05	59a
					
$d_{x^2-y^2}$	LUMO+22				
0,05	57b				

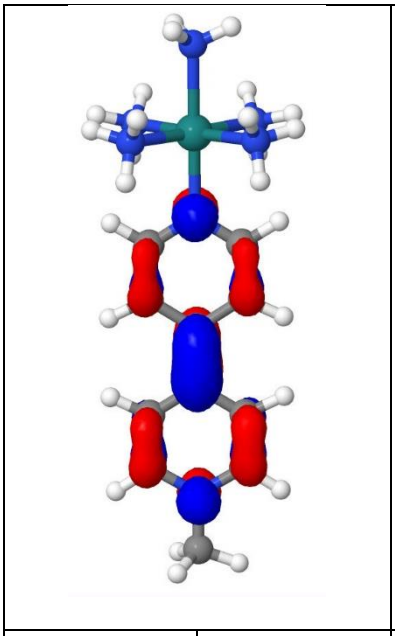
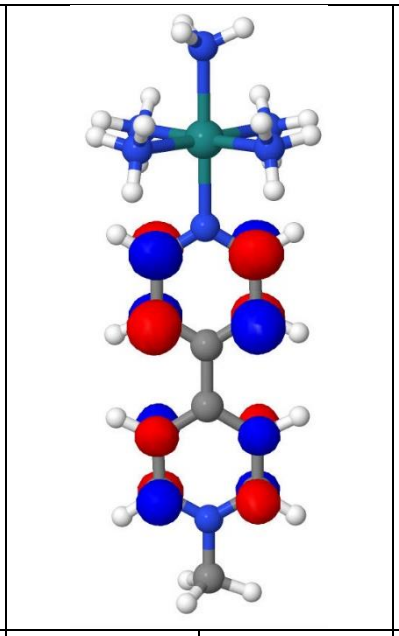
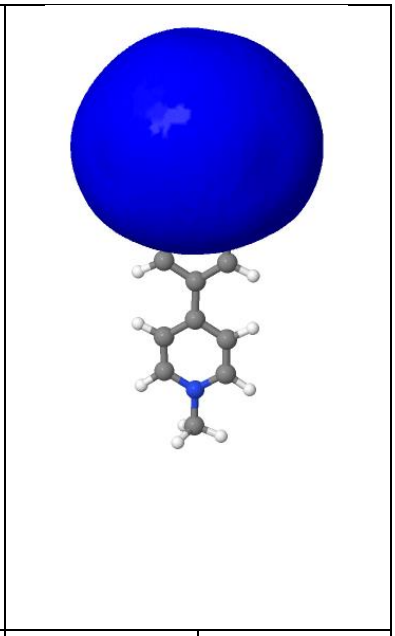
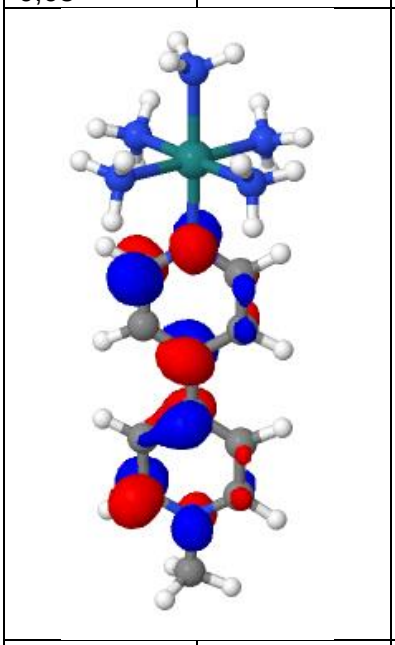
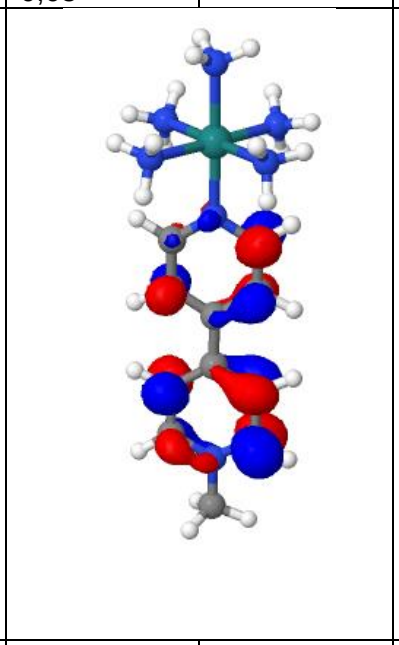
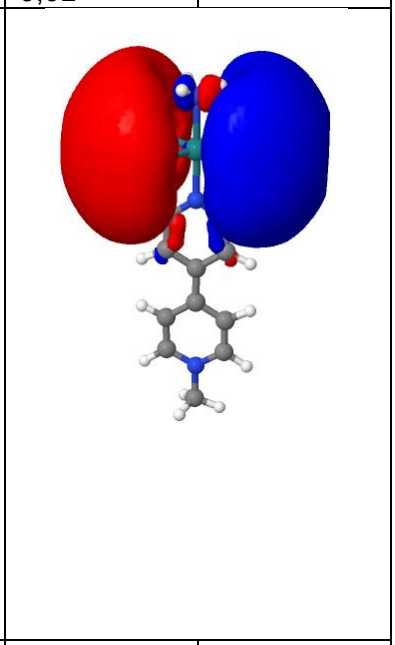
7.3.6 BipyridindicarbonRu(II)dichloridoruthenium(II) *trans*(Cl)-Ru(bpy)$Cl_2(CO)_2$

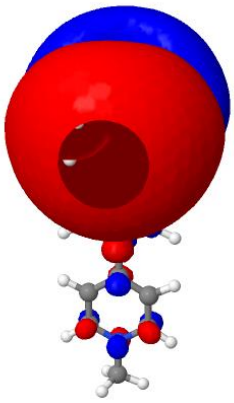
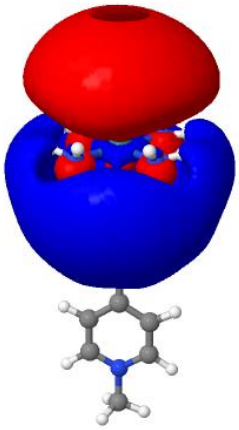
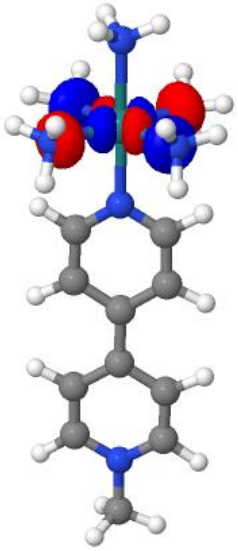
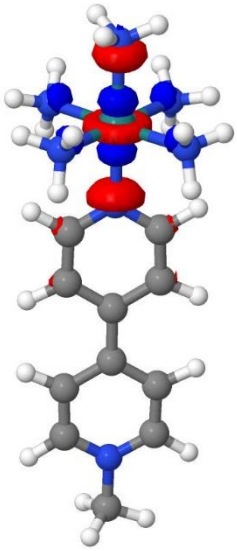
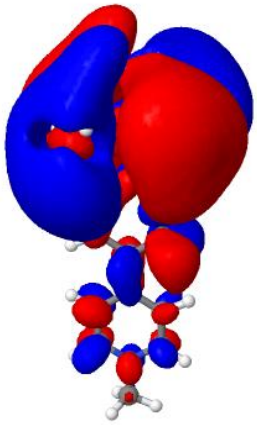
					
d_{xz},σ(Cl)	HOMO-8	d_{yz},π(Cl)	HOMO-7	$d_{x^2-y^2}$,σ(CO)	HOMO-6
0,05	7 b_1	0,05	4 a_2	0,05	20 a_1
					
σ(Cl)	HOMO-5	π(bp_y)	HOMO-4	π(Cl)	HOMO-3
0,05	8 b_1	0,05	5 a_2	0,05	17 b_2
					
σ(Cl)	HOMO-2	σ(Cl),d_{xz}	HOMO-1	π(Cl),d_{yz}	HOMO
0,05	21 a_1	0,05	9 b_1	0,05	6 a_2
					
π*(bp_y)	LUMO	π*(bp_y)	LUMO+1	π*(bp_y)	LUMO+2
0,05	10 b_1	0,05	11 b_1	0,05	7 a_2
					
σ*(CO),d^*_{xy}	LUMO+3	$d^*_{z^2}$,σ*(Cl)	LUMO+4	π*(CO),d^*_{xz}	LUMO+5
0,05	18 b_2	0,05	22 a_1	0,05	12 b_1

					
$\pi^*(bp_y)$	LUMO+6	$d^*_{x^2-y^2}$,σ^*(CO)	LUMO+7	R_y-s	LUMO+8
0,05	8 a_2	0,05	23 a_1	0,001	24 a_1
					
R_y-p_y	LUMO+9	d^*_{yz};π^*(CO)	LUMO+10	R_y-p_x	LUMO+11
0,001	19 b_2	0,05	9 a_2	0,001	25 a_1
					
R_y-d_{xy}	LUMO+12	R_y-d_{z^2}	LUMO+13	R_y	LUMO+14
0,001	20 b_2	0,001	26 a_1	0,001	21 b_2

7.3.7 Pentaammin(1-methyl-4,4´-bipyridin)ruthenium(III) $[Ru(NH_3)_5(1\text{-}CH_3\text{-}4,4'\text{-}bpy)]^{3+}$:

					
π(L)	HOMO-5	π(L)	HOMO-4	π(L)	HOMO-3
0,05	15 a''	0,05	16 a''	0,05	17 a''
					
d_{xz}	HOMO-2	d_{xy}	HOMO-1	d_{yz}	HOMO
0,05	39 a'	0,05	40 a'	0,05	18 a''

					
π*(L)	LUMO	π*(L)	LUMO+1	R_y-s	LUMO+2
0,05	19 a''	0,05	20 a''	0,01	41 a'
					
π*(L)	LUMO+3	π*(L)	LUMO+4	R_y-p_x	LUMO+5
0,05	21 a''	0,05	22 a''	0,01	42 a'

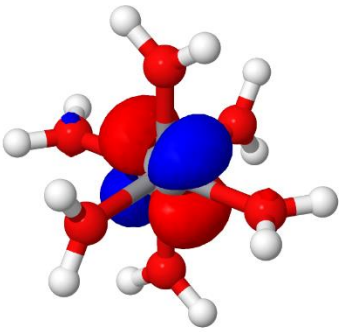
					
R_y-p_y	LUMO+6	R_y-p_z	LUMO+7	R_y-d_{xy}	LUMO+8
0,01	23 a''	0,01	43 a'	0,05	24 a''
					
d_{z^2}	LUMO+9	R_y-d_{xy}	LUMO+16		
0,05	44 a'	0,01	26 a''		

7.4 Orbitalbilder Aquakomplexe

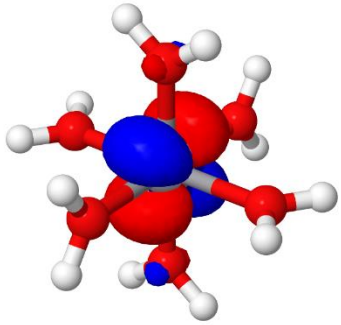
Nachfolgend sind die verschiedenen Molekülorbitale der Aquakomplexe für die HF-, die MSSCF- und die DFT/MRCI-Rechnung dargestellt. Diese Bilder wurden mit *Jmol*[36] erstellt. Zusätzlich werden sowohl die Bezeichnung sowie die Besetzung der Orbitale als auch der beim Bild verwendete cutoff (0,001-0,05) angegeben. Des Weiteren ist die Symmetrie der Orbitale und für die d-Orbitale zusätzlich die Ausrichtung im Koordinatensystem vermerkt.

7.4.1 $[V(H_2O)_6]^{3+}$

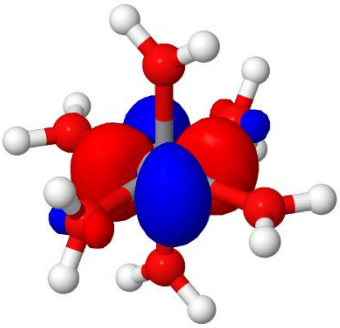
Tabelle 82: d-Orbitale der HF-Rechnung



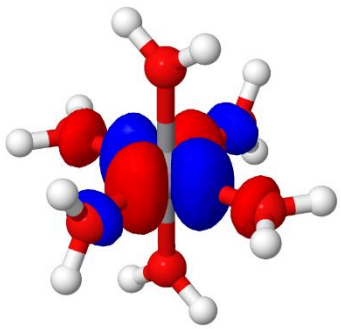
d_{xz}		HOMO-7
1	0,05	3 b_{3g}



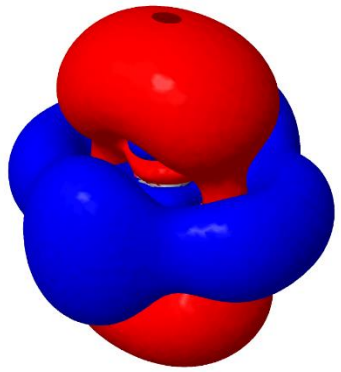
d_{yz}		HOMO-6
1	0,05	3 b_{1g}



d_{xy}		LUMO
0	0,05	3 b_{2g}



$d_{x^2-y^2}$		LUMO+1
0	0,05	13 a_g



d_{z^2}		LUMO+3
0		15 a_g

Tabelle 83: d-Orbitale der MSSCF-Rechnung

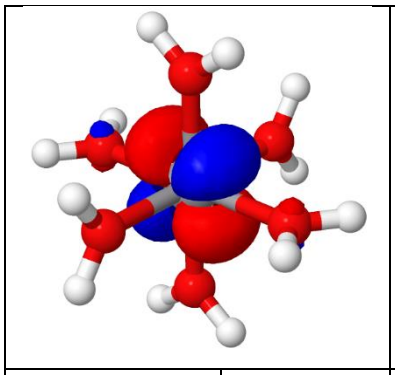
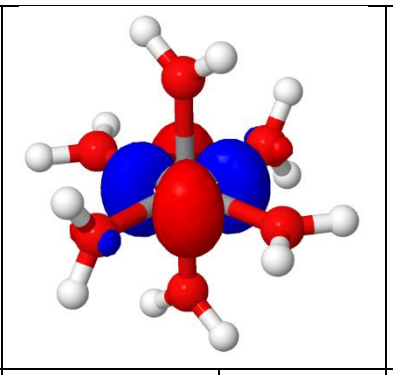
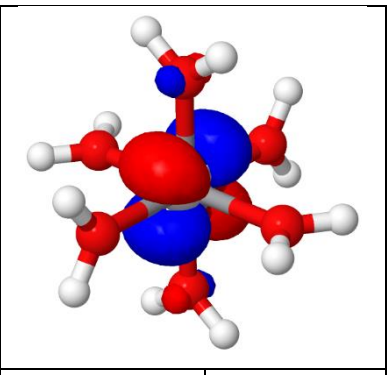
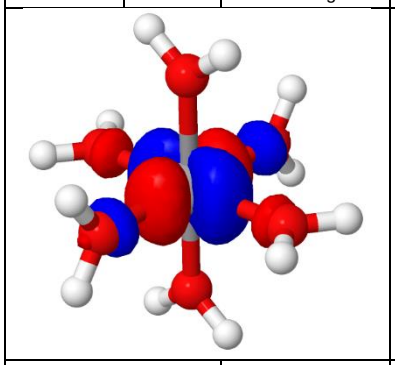
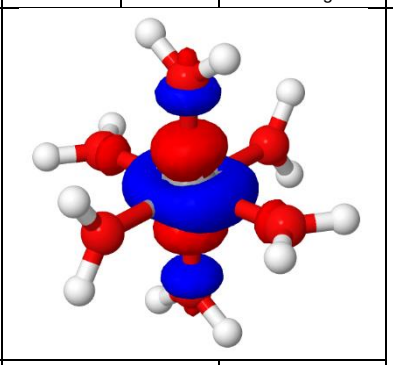
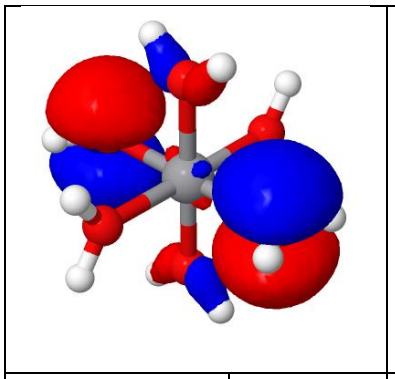
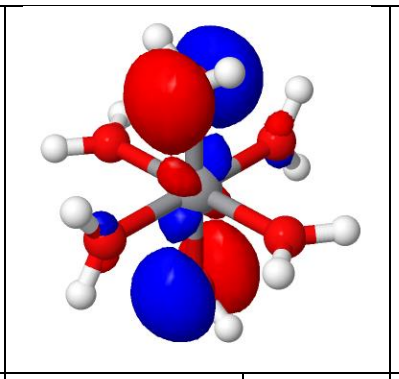
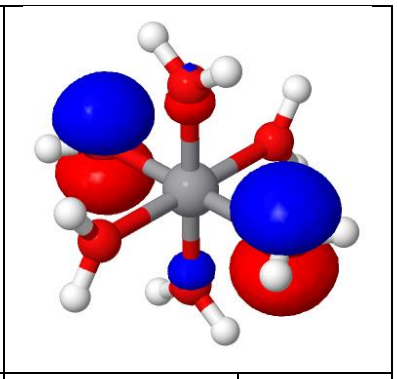
								
d_{xz}		LUMO	d_{xy}		LUMO+1	d_{yz}		LUMO+2
0,4970	0,05	3 b_{3g}	0,4956	0,05	3 b_{1g}	0,4950	0,05	3 b_{2g}
								
$d_{x^2-y^2}$		LUMO+3	d_{z^2}		LUMO+4			
0,2570	0,05	13 a_g	0,2553	0,05	14 a_g			

Tabelle 84: Orbitale der DFT/MRCI-Rechnung mit (b_{1g}^2)

								
$\pi(H_2O),d_{xz}$		HOMO-6	$\pi(H_2O),d_{yz}$		HOMO-5	$\pi(H_2O)$		HOMO-4
2	0,03	2 b_{3g}	2	0,05	2 b_{1g}	2	0,05	5 b_{2u}

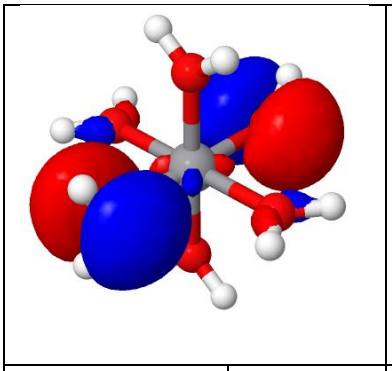
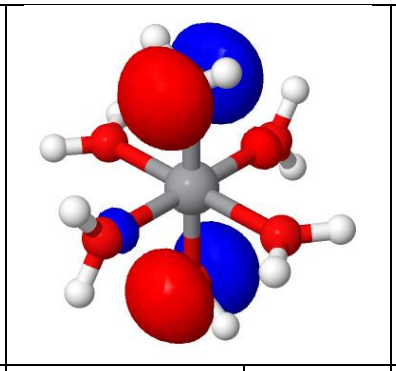
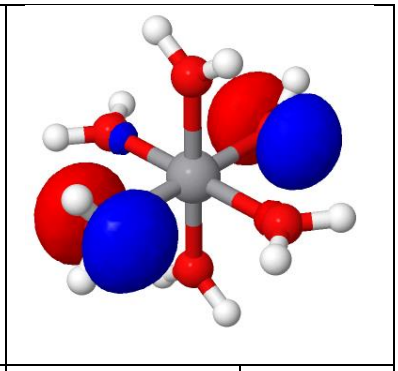
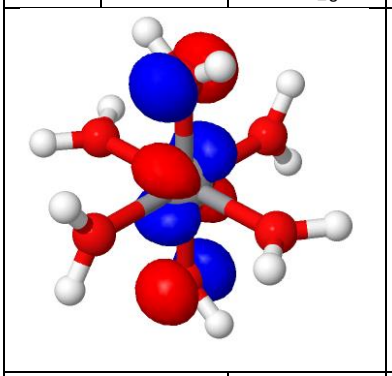
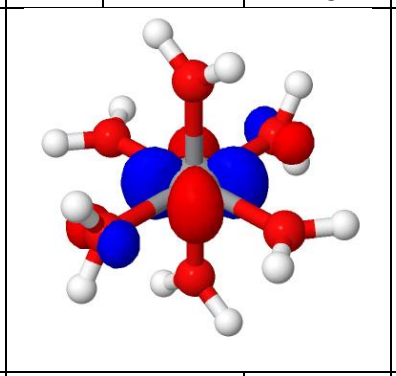
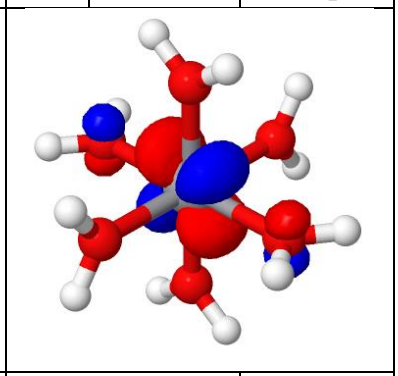
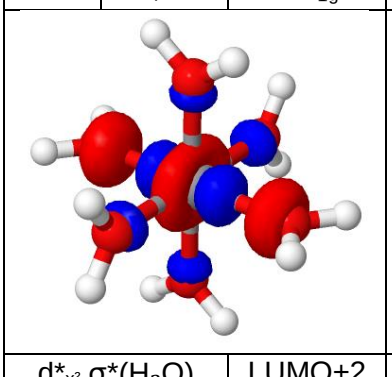
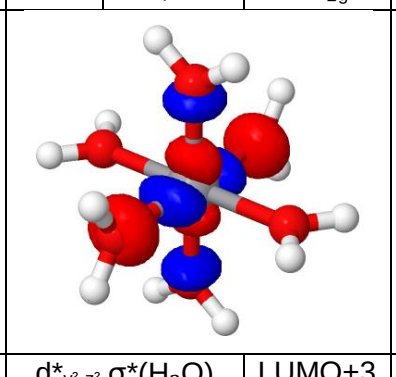
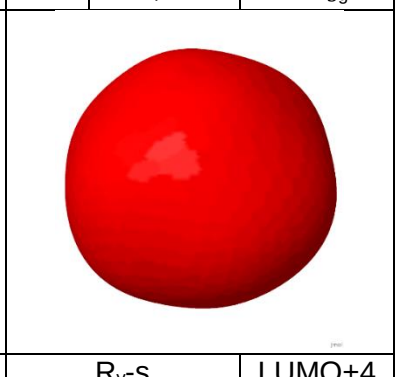
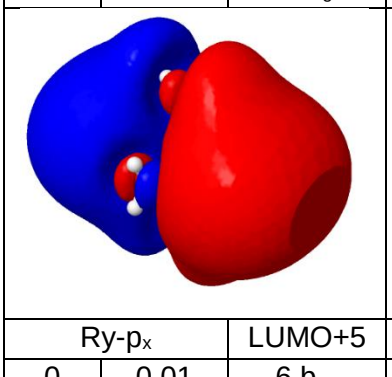
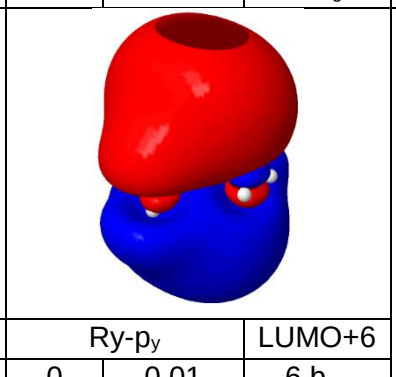
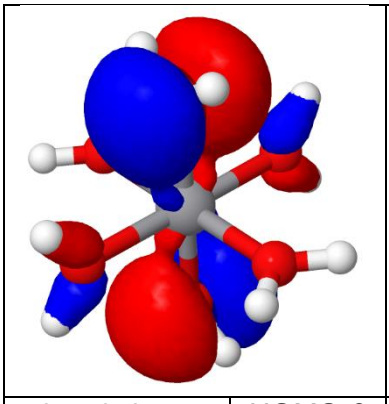
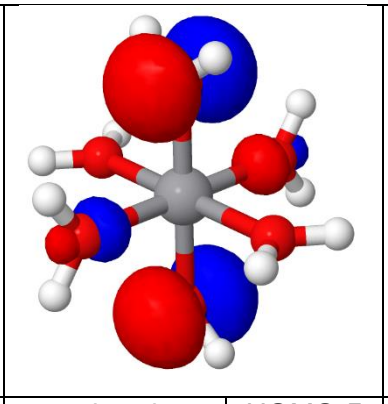
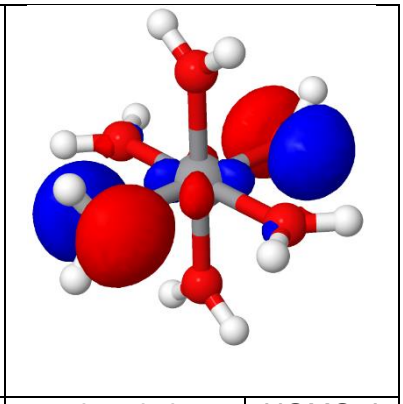
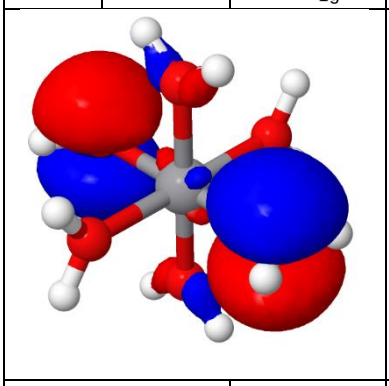
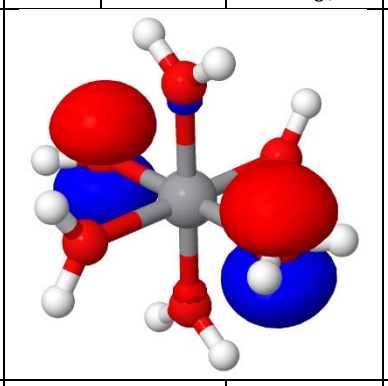
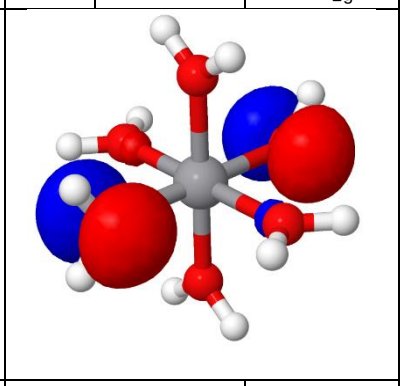
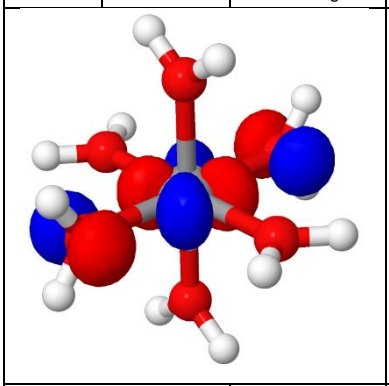
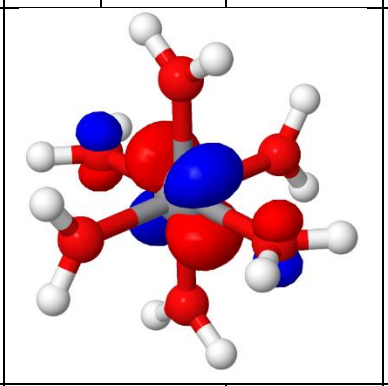
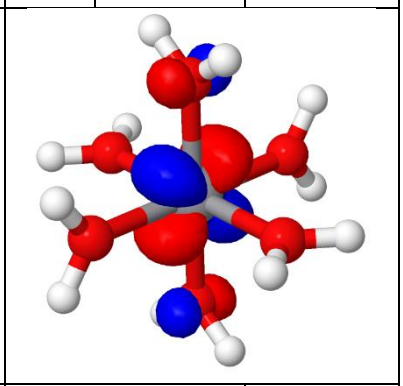
								
$\pi(H_2O),d_{xy}$		HOMO-3	$\pi(H_2O)$		HOMO-2	$\pi(H_2O)$		HOMO-1
2	0,03	2 b_{2g}	2	0,05	5 b_{3u}	2	0,05	5 b_{1u}
								
$d_{yz},\pi(H_2O)$		HOMO	$d^*_{xy},\pi^*(H_2O)$		LUMO	$d^*_{xz},\pi^*(H_2O)$		LUMO+1
2	0,05	3 b_{1g}	0	0,05	3 b_{2g}	0	0,05	3 b_{3g}
								
$d^*_{x^2},\sigma^*(H_2O)$		LUMO+2	$d^*_{y^2-z^2},\sigma^*(H_2O)$		LUMO+3	R_y-s		LUMO+4
0	0,05	7 a_g	0	0,05	8 a_g	0	0,005	9 a_g
								
Ry-p_x		LUMO+5	Ry-p_y		LUMO+6			
0	0,01	6 b_{1u}	0	0,01	6 b_{2u}			

Tabelle 85: Orbitale der DFT/MRCI-Rechnung mit (b_{2g}^2)

								
$\pi(H_2O),d_{yz}$		HOMO-6	$\pi(H_2O)$		HOMO-5	$\pi(H_2O),d_{xy}$		HOMO-4
2	0,03	2 b_{1g}	2	0,05	5 b_{3u}	2	0,05	2 b_{2g}
								
$\pi(H_2O),d_{xz}$		HOMO-3	$\pi(H_2O)$		HOMO-2	$\pi(H_2O)$		HOMO-1
2	0,03	2 b_{3g}	2	0,05	5 b_{2u}	2	0,05	5 b_{1u}
								
$d_{xy},\pi(H_2O)$		HOMO	$d^*_{xz},\pi^*(H_2O)$		LUMO	$d^*_{yz},\pi^*(H_2O)$		LUMO+1
2	0,05	3 b_{2g}	0	0,05	3 b_{3g}	0	0,05	3 b_{1g}

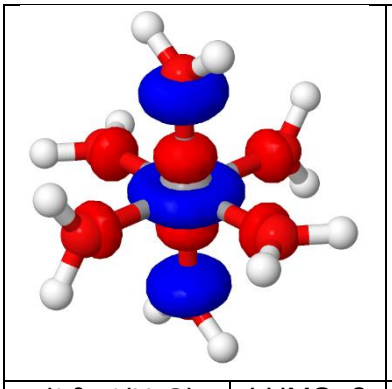
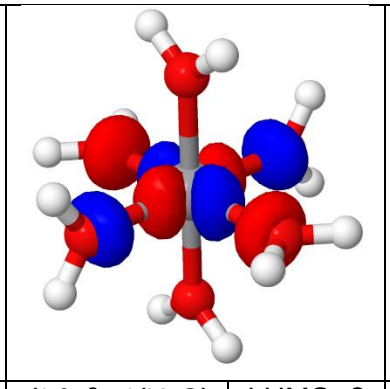
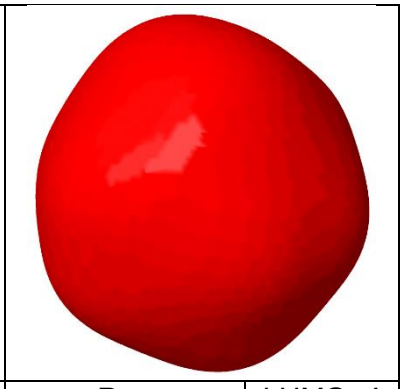
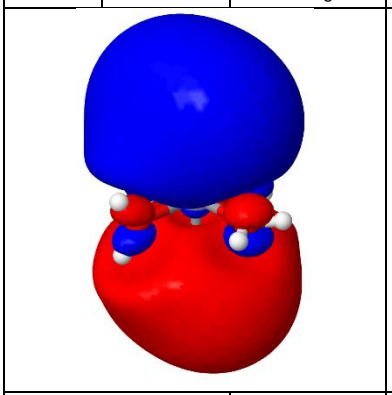
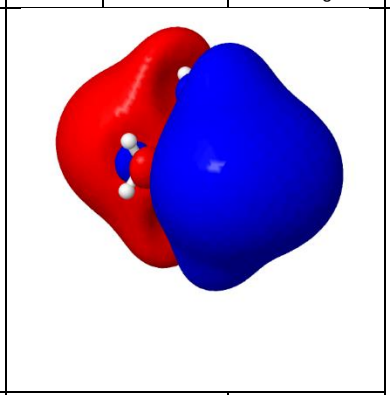
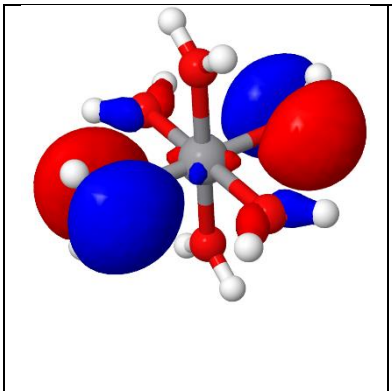
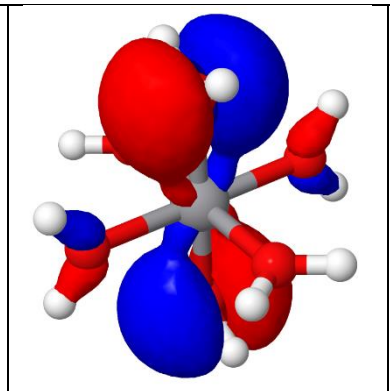
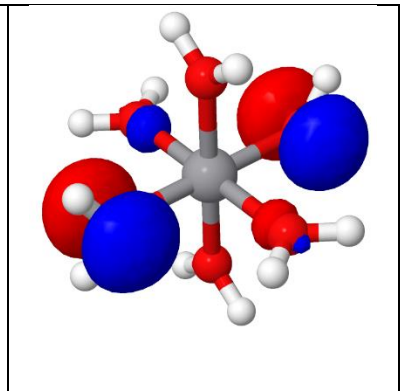
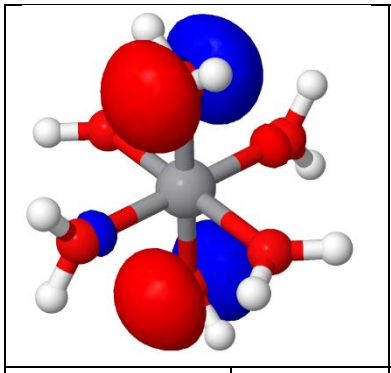
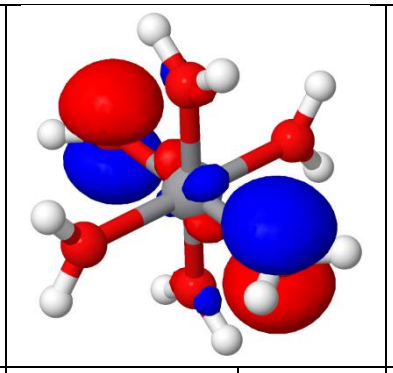
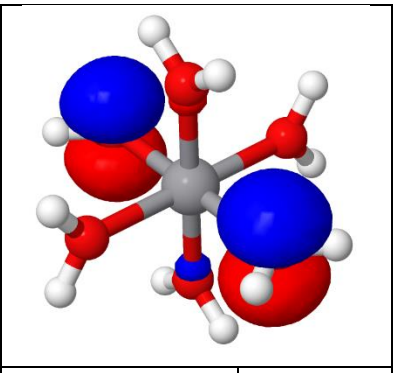
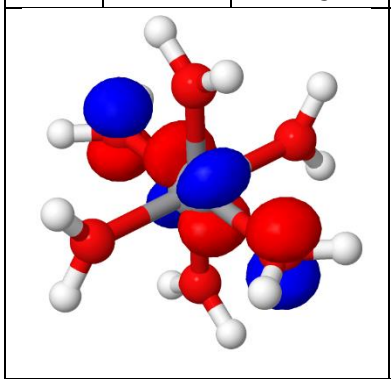
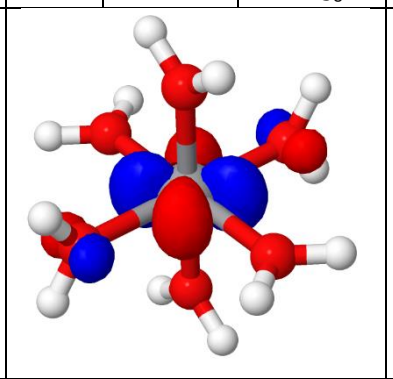
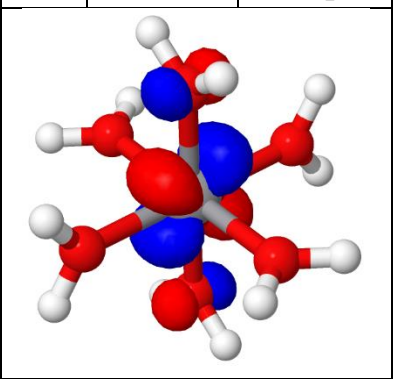
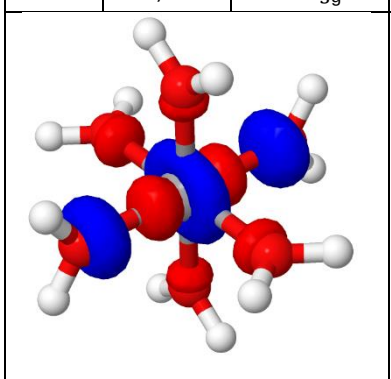
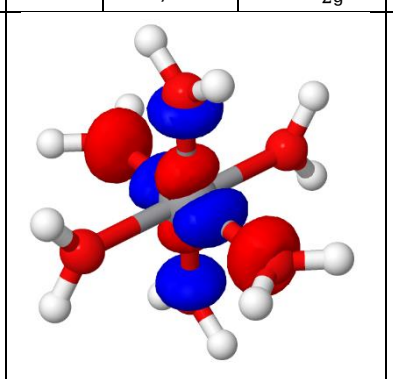
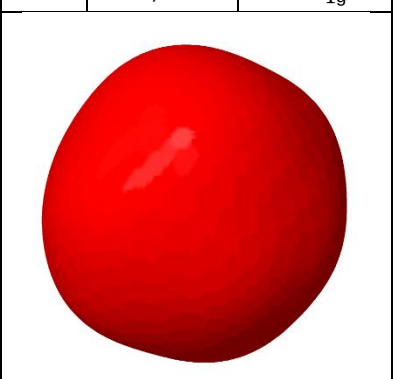
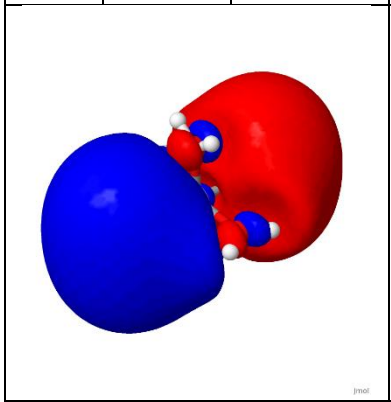
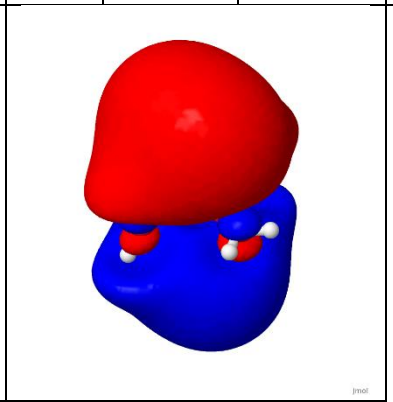
								
$d^*_{z^2}$,σ*(H_2O)		LUMO+2	$d^*_{x^2-y^2}$,σ*(H_2O)		LUMO+3	R_y-s		LUMO+4
0	0,05	7 a_g	0	0,05	8 a_g	0	0,01	9 a_g
								
R_y-p_z		LUMO+5	R_y-p_x		LUMO+6			
0	0,01	6 b_{2u}	0	0,01	6 b_{1u}			

Tabelle 86: Orbitale der DFT/MRCI-Rechnung mit $(b_{3\,g}^2)$

								
π(H_2O),d_{xy}		HOMO-6	π(H_2O),d_{yz}		HOMO-5	π(H_2O)		HOMO-4
2	0,03	2 b_{2g}	2	0,03	2 b_{1g}	2	0,05	5 b_{1u}

								
$\pi(H_2O)$		HOMO-3	$\pi(H_2O),d_{xz}$		HOMO-2	$\pi(H_2O)$		HOMO-1
2	0,05	5 b_{3u}	2	0,05	2 b_{3g}	2	0,05	5 b_{2u}
								
$d_{xz},\pi(H_2O)$		HOMO	$d^*_{xy},\pi^*(H_2O)$		LUMO	$d^*_{yz},\pi^*(H_2O)$		LUMO+1
2	0,05	3 b_{3g}	0	0,05	3 b_{2g}	0	0,05	3 b_{1g}
								
$d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)$		LUMO+2	$d^*_{x^2-z^2},\sigma^*(H_2O)$		LUMO+3	Ry-s		LUMO+4
0	0,05	7 a_g	0	0,05	8 a_g	0	0,005	9 a_g
								
Ry-p_y		LUMO+5	Ry-p_z		LUMO+6			
0	0,01	6 b_{3u}	0	0,01	6 b_{2u}			

7.4.2 $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$

Tabelle 87: d-Orbitale der HF-Rechnung

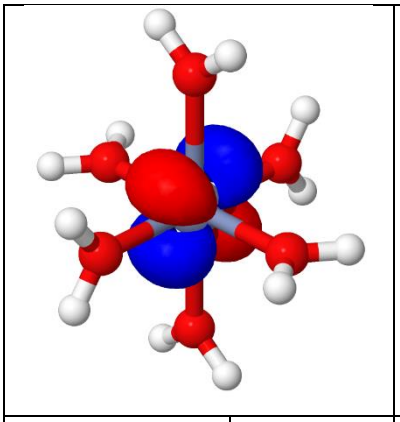
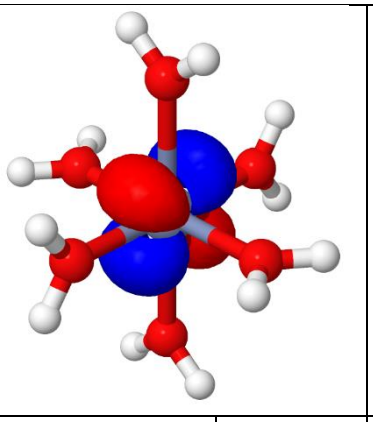
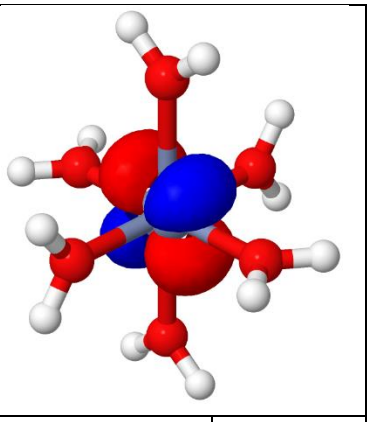
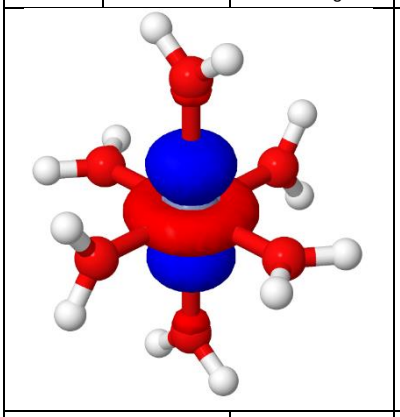
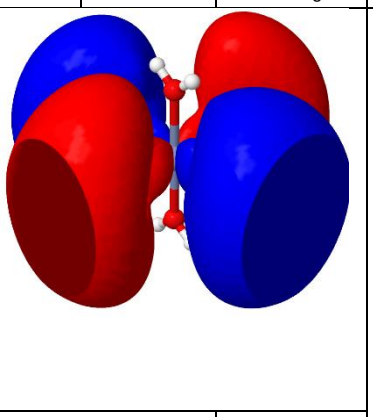
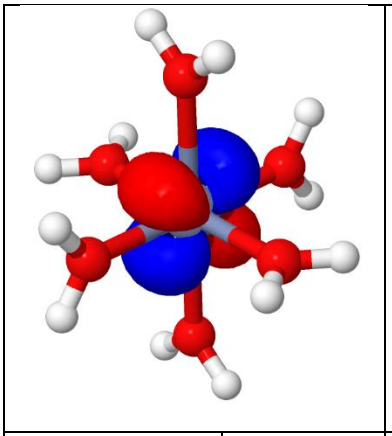
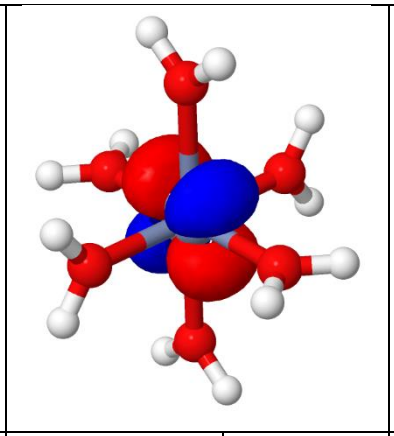
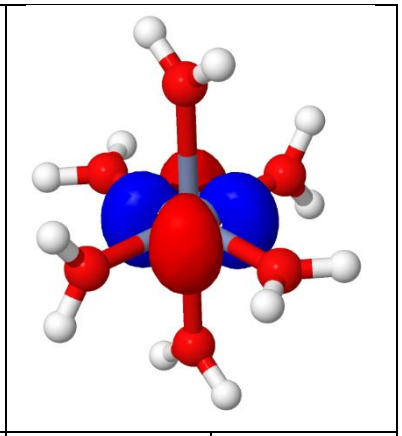
								
d_{xy}		HOMO-5	d_{yz}		HOMO-2	d_{xz}		HOMO-1
1	0,05	3 b_{1g}	1	0,05	3 b_{3g}	1	0,05	3 b_{2g}
								
d_{z^2}		HOMO	d_{xy}		LUMO+1			
1	0,05	13 a_g	0	0,01	15 a_g			

Tabelle 88: d-Orbitale der MSSCF-Rechnung

								
d_{yz}		HOMO-4	d_{xz}		HOMO-3	d_{xy}		HOMO-2
0,8000	0,05	3 b_{3g}	0,8000	0,05	3 b_{2g}	0,8000	0,05	3 b_{1g}

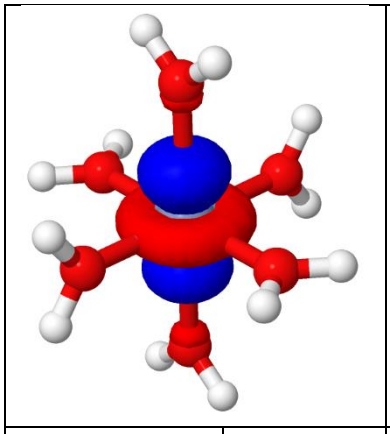
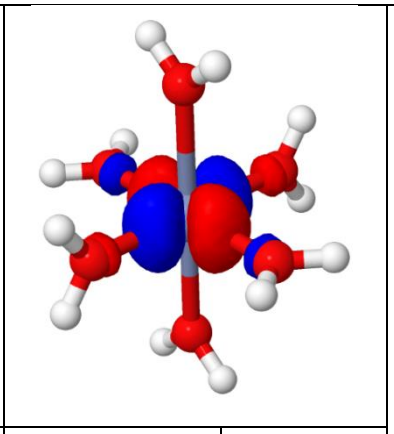
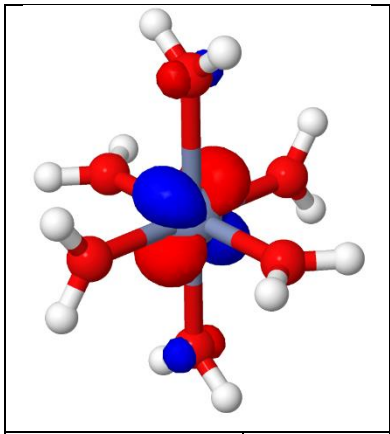
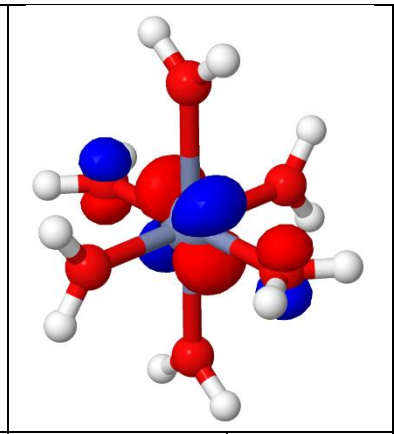
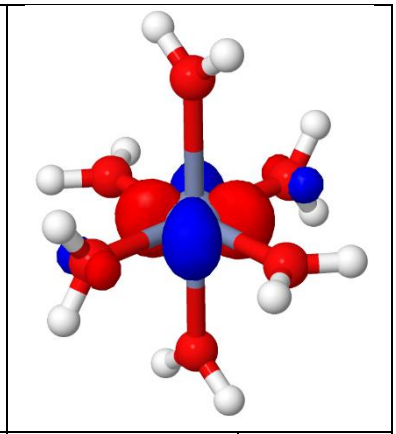
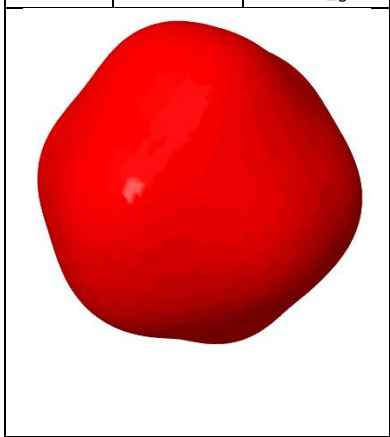
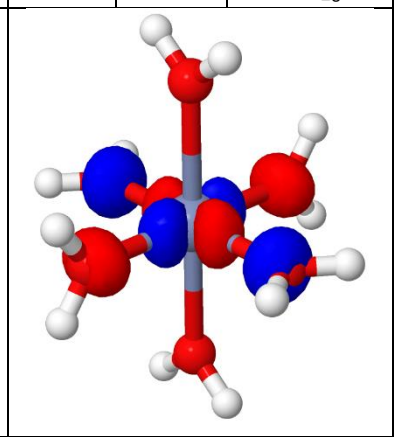
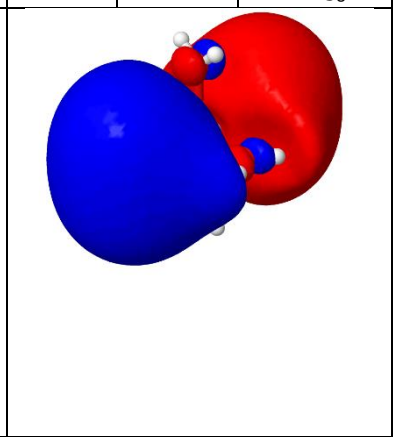
					
d_{z^2}		HOMO-1	$d_{x^2-y^2}$		HOMO
0,8000	0,05	14 a_g	0,8000	0,05	13 a_g

Tabelle 89: Orbitale der DFT/MRCI-Rechnung mit $(b_{1g}^2 b_{2g}^2)$

								
d_{yz},π(H_2O)		HOMO-1	d_{xz},π(H_2O)		HOMO	d^*_{xy},π*(H_2O)		LUMO
2	0,05	3 b_{2g}	2	0,05	3 b_{1g}	0	0,05	3 b_{3g}
								
Ry-s		LUMO+1	$d^*_{x^2-y^2}$,σ*(H_2O)		LUMO+2	Ry-p_y		LUMO+3
0	0,01	7 a_g	0	0,05	8 a_g	0	0,01	6 b_{1u}

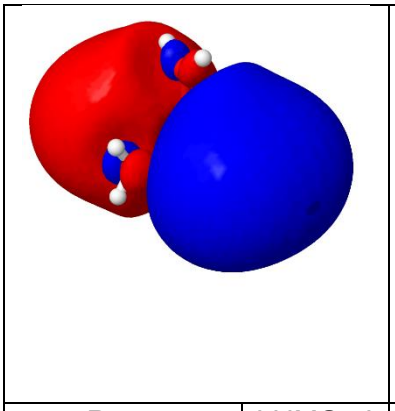
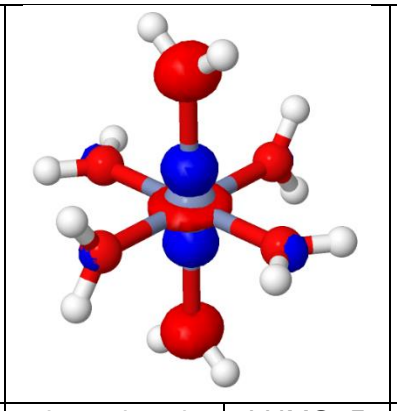
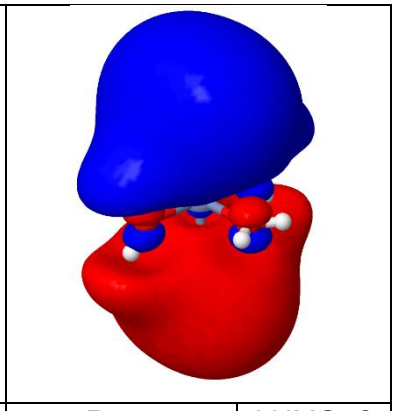
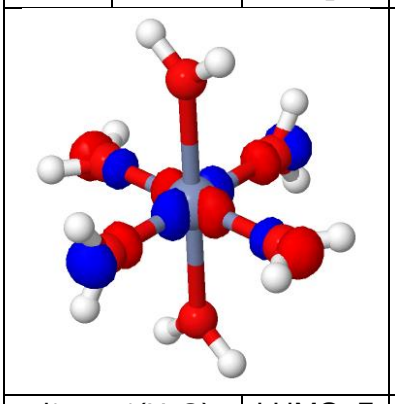
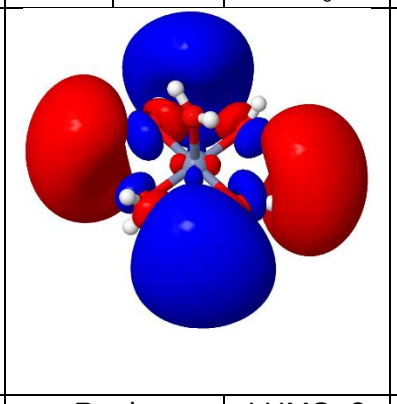
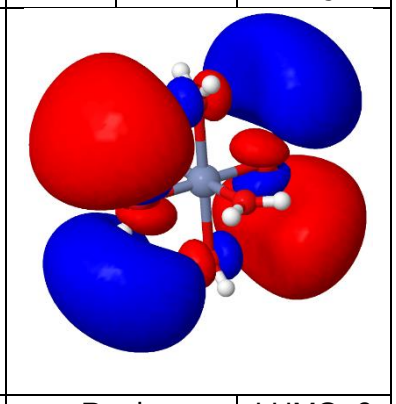
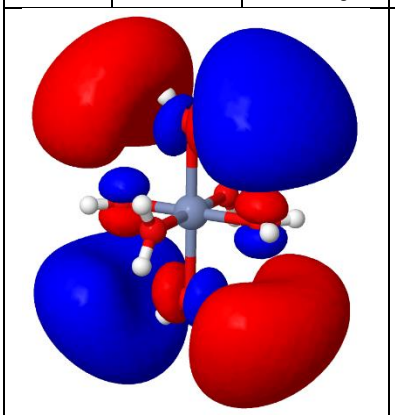
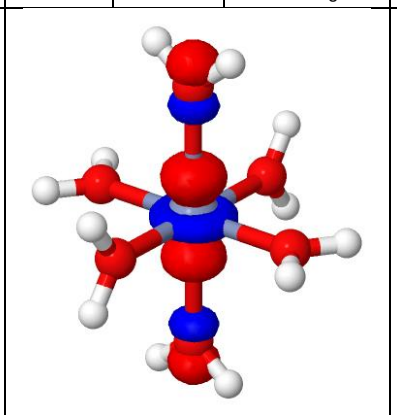
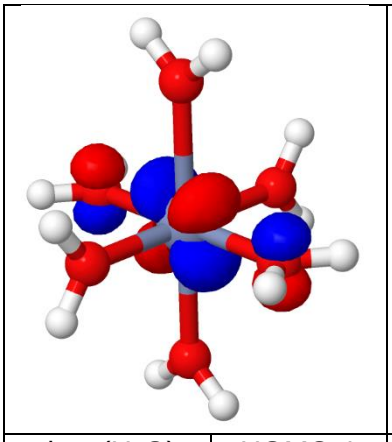
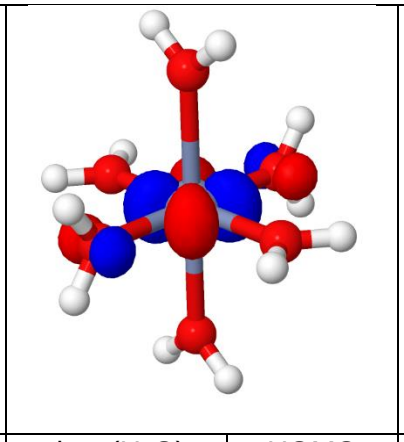
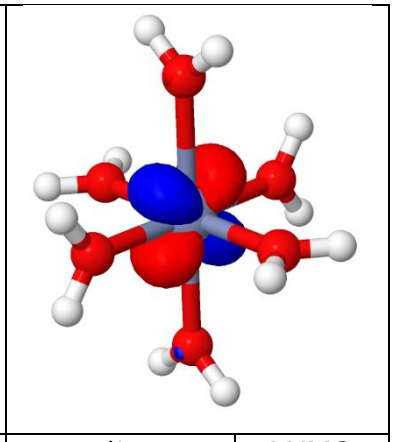
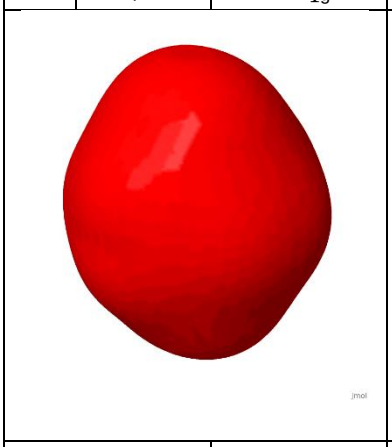
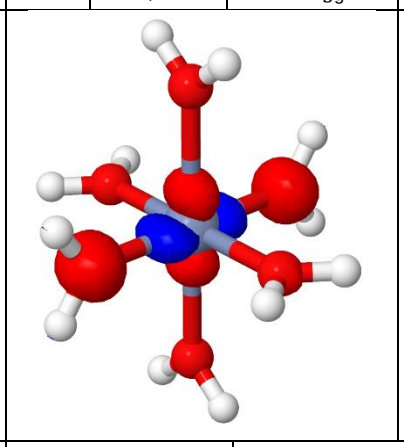
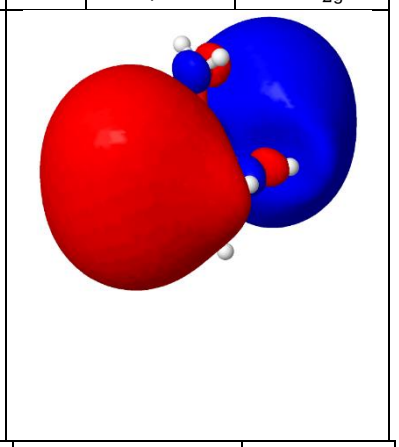
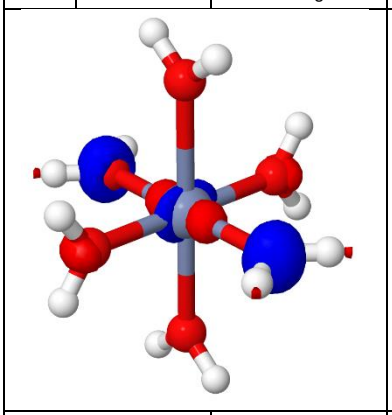
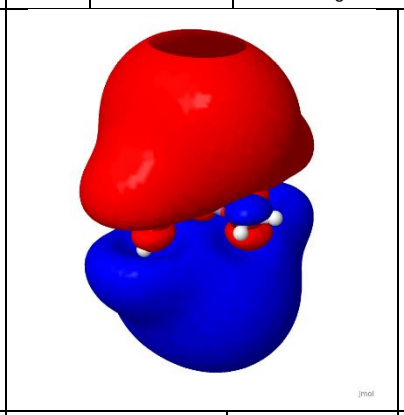
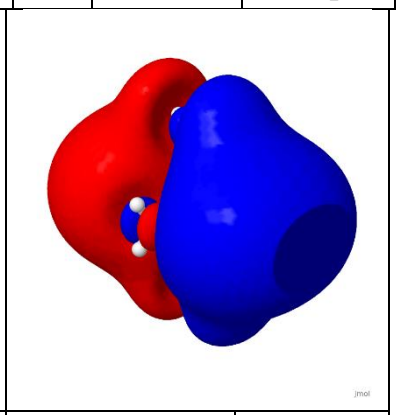
								
Ry-p_x		LUMO+4	$d^*_{z^2}$,σ*(H_2O)		LUMO+5	Ry-p_z		LUMO+6
0	0,01	6 b_{2u}	0	0,05	9 a_g	0	0,01	6 b_{3u}
								
$d^*_{x^2-y^2}$,σ*(H_2O)		LUMO+7	Ry-d_{xy}		LUMO+8	Ry-d_{yz}		LUMO+9
0	0,05	10 a_g	0	0,01	4 b_{3g}	0	0,01	4 b_{2g}
								
Ry-d_{xz}		LUMO+10	$d^*_{z^2}$,σ*(H_2O)		LUMO+11			
0	0,01	4 b_{1g}	0	0,05	11 a_g			

Tabelle 90: Orbitale der DFT/MRCI-Rechnung mit $(b_{1g}^2 b_{3g}^2)$

								
d_{xz},π(H_2O)		HOMO-1	d_{xy},π(H_2O)		HOMO	d^*_{yz}		LUMO
2	0,05	3 b_{1g}	2	0,05	3 b_{3g}	0	0,05	3 b_{2g}
								
Ry-s		LUMO+1	d^*y^2-z^2,σ*(H_2O)		LUMO+2	Ry-p_y		LUMO+3
0	0,005	7 a_g	0	0,05	8 a_g	0	0,01	6 b_{1u}
								
$d^*_{x^2}$,σ(H_2O)		LUMO+4	Ry-p_z		LUMO+5	Ry-p_x		LUMO+6
0	0,05	9 a_g	0	0,005	6 b_{3u}	0	0,005	6 b_{2u}

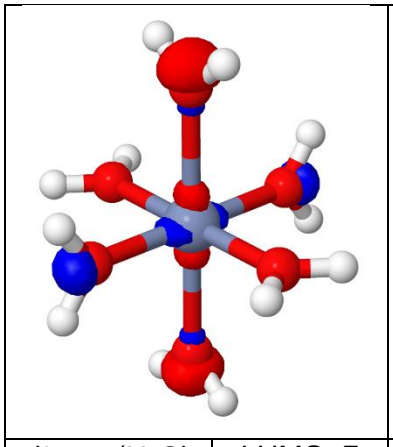
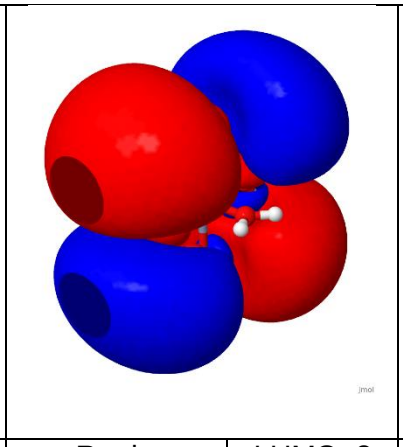
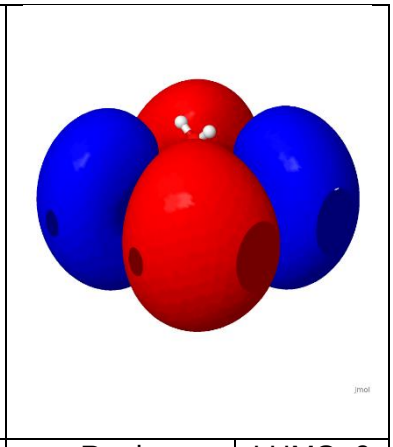
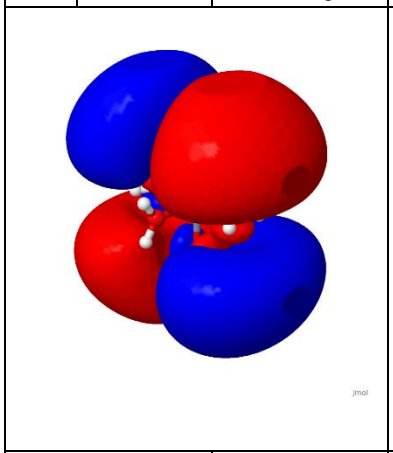
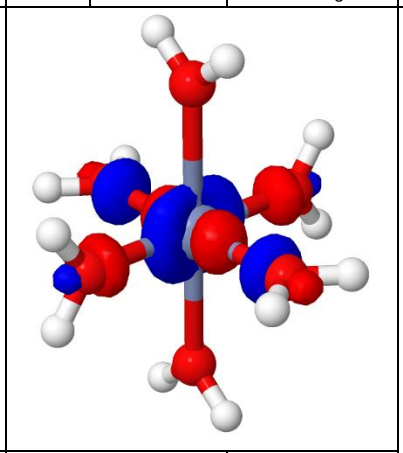
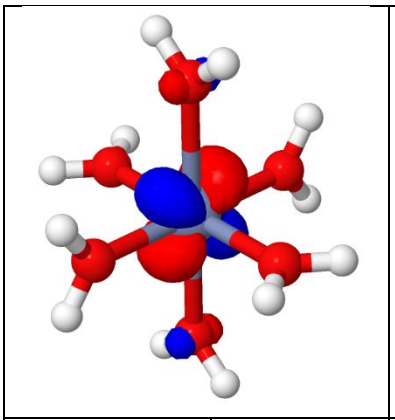
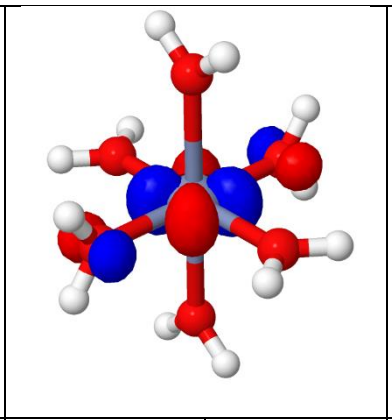
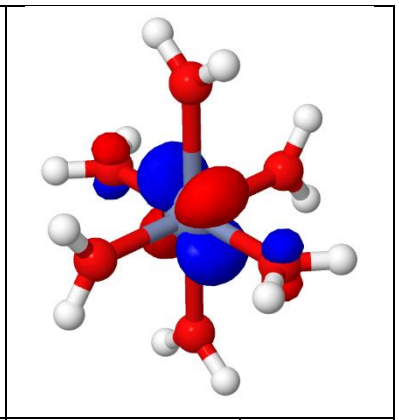
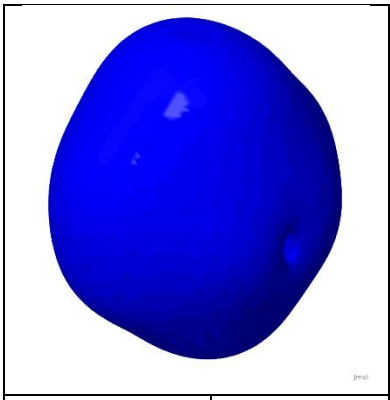
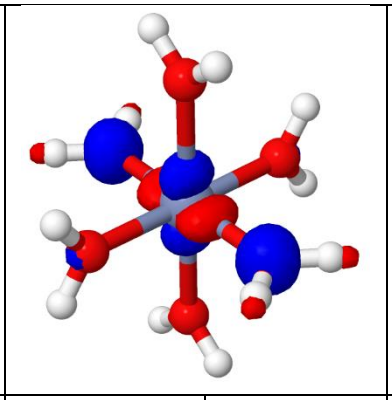
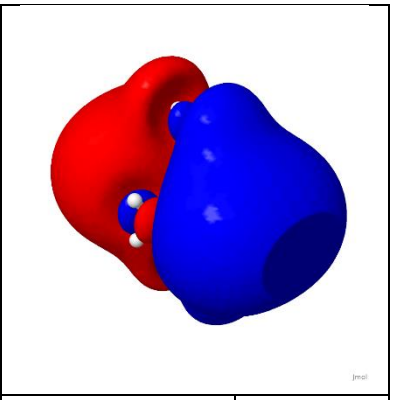
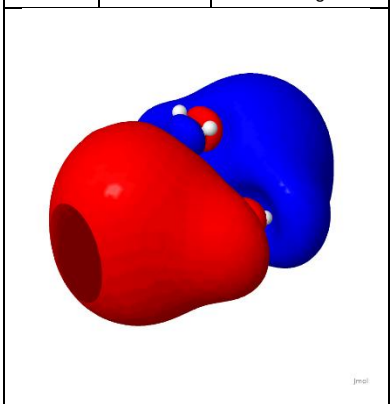
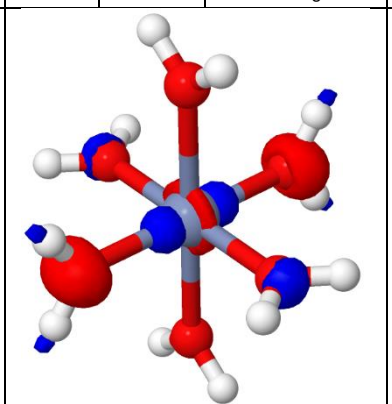
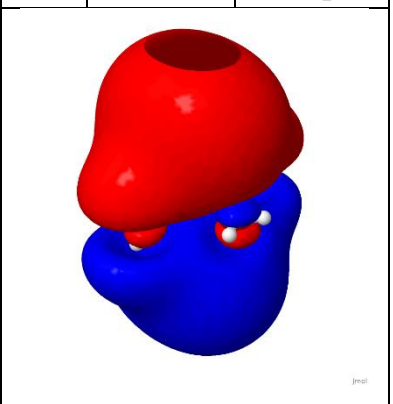
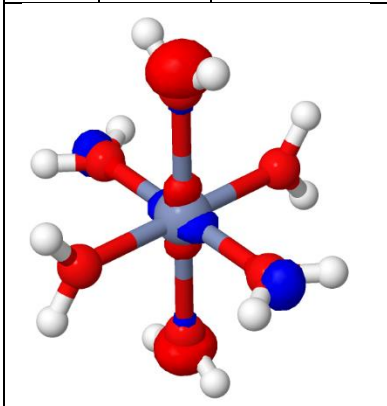
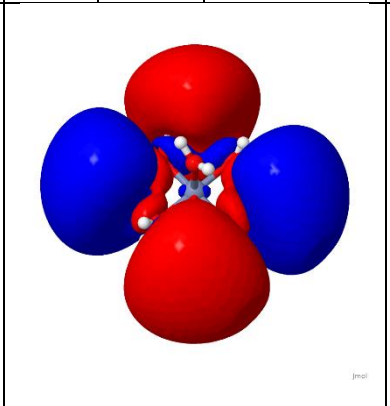
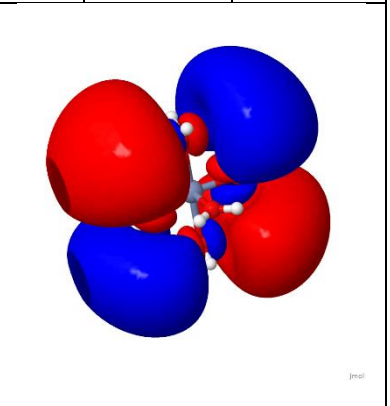
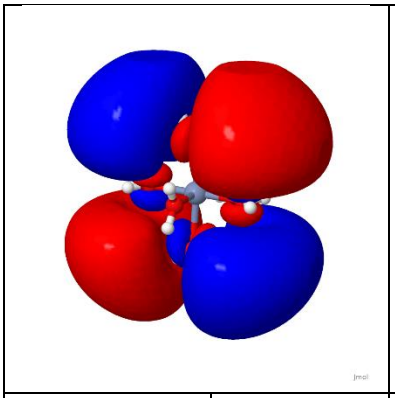
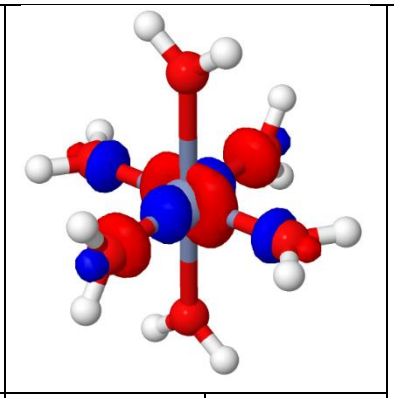
								
$d^*_{y^2-z^2}$,σ(H_2O)		LUMO+7	Ry-d_{yz}		LUMO+8	Ry-d_{xy}		LUMO+9
0	0,05	10 a_g	0	0,005	4 b_{2g}	0	0,005	4 b_{3g}
								
Ry-d_{xz}		LUMO+10	$d^*_{x^2}$,σ*(H_2O)		LUMO+11			
0	0,005	4 b_{1g}	0	0,05	11 a_g			

Tabelle 91: Orbitale der DFT/MRCI-Rechnung mit $(b_{2g}^2 b_{3g}^2)$

								
d_{yz},π(H_2O)		HOMO-1	d_{xy},σ(H_2O)		HOMO	d^*_{xz},σ*(H_2O)		LUMO
2	0,05	3 b_{2g}	2	0,05	3 b_{3g}	0	0,05	3 b_{1g}

								
Ry-s		LUMO+1	$d^*_{x^2-z^2}$,$\sigma^*(H_2O)$		LUMO+2	Ry-p_x		LUMO+3
0	0,005	7 a_g	0	0,05	8 a_g	0	0,005	6 b_{2u}
								
Ry-p_y		LUMO+4	$d^*_{y^2}$,$\sigma(H_2O)$		LUMO+5	Ry-p_z		LUMO+6
0	0,005	6 b_{1u}	0	0,05	9 a_g	0	0,005	6 b_{3u}
								
$d^*_{x^2-z^2}$,$\sigma^*(H_2O)$		LUMO+7	Ry-d_{xy}		LUMO+8	Ry-d_{yz}		LUMO+9
0	0,05	10 a_g	0	0,005	4 b_{3g}	0	0,005	4 b_{2g}

					
Ry-d_{xz}		LUMO+10	$d^*_{y^2}$,$\sigma^*(H_2O)$		LUMO+11
0	0,005	4 b_{1g}	0	0,05	11 a_g

7.4.3 $Mn(H_2O)_6]^{2+}$

Tabelle 92: d-Orbitale der HF-Rechnung

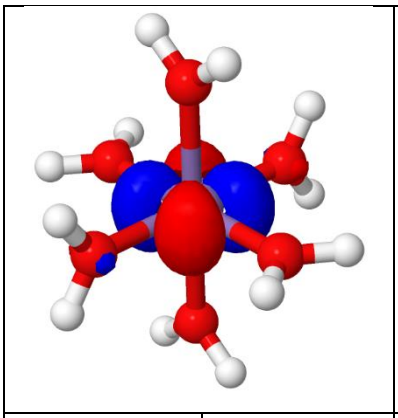
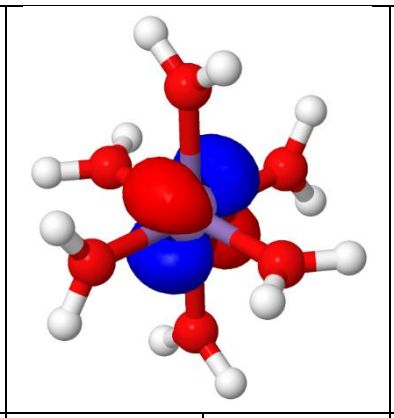
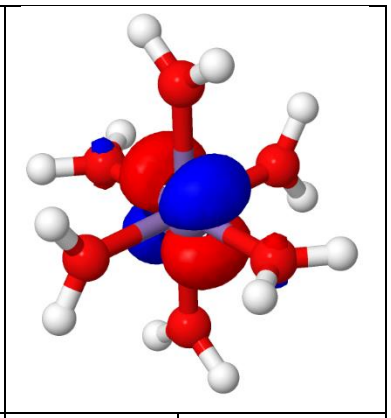
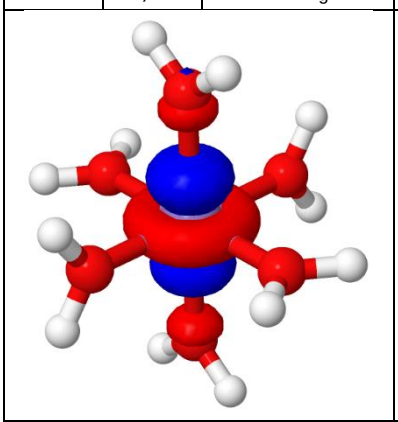
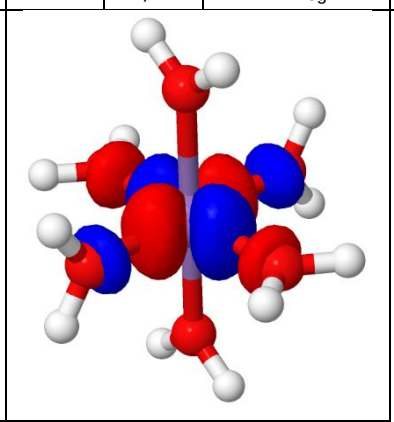
								
d_{xy}		HOMO-21	d_{xz}		HOMO-20	d_{yz}		HOMO-19
1	0,05	3 b_{1g}	1	0,05	3 b_{3g}	1	0,05	3 b_{2g}
								
d_{z^2}		HOMO-11	$d_{x^2-y^2}$		LUMO			
1	0,05	13 a_g	0	0,05	14 a_g			

Tabelle 93: d-Orbitale der MSSCF-Rechnung

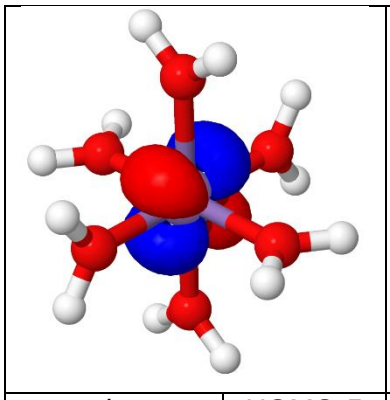
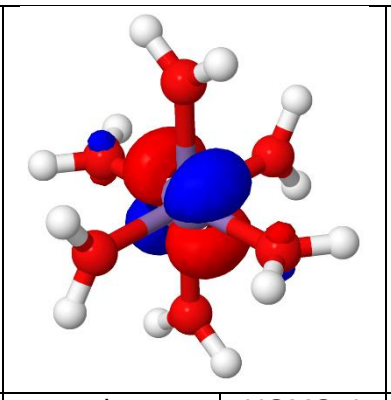
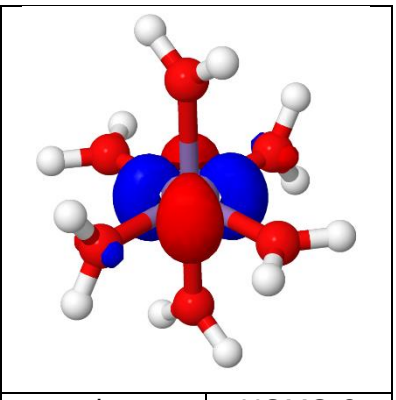
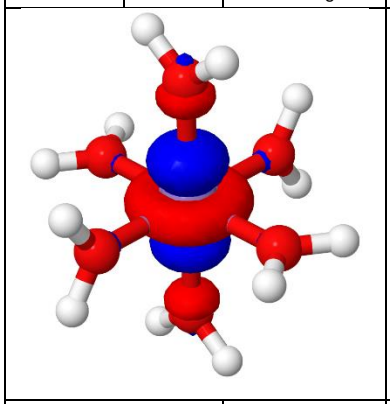
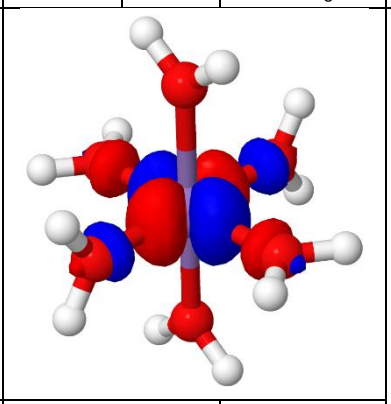
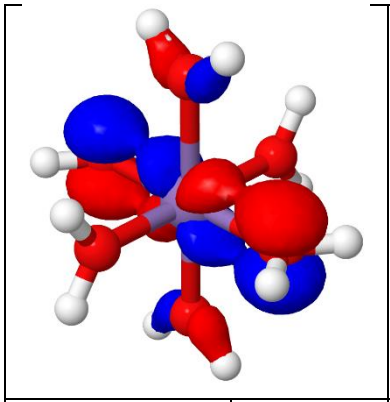
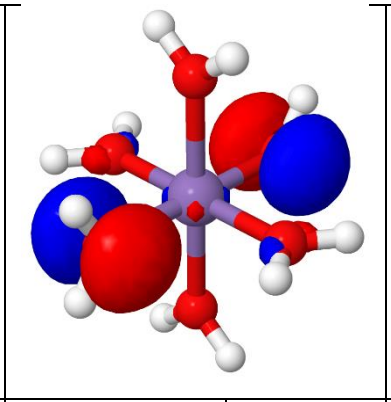
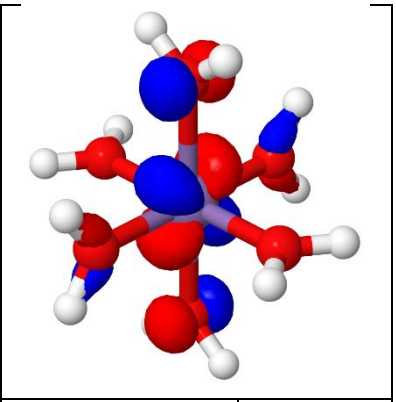
								
d_{yz}		HOMO-5	d_{xz}		HOMO-4	d_{xy}		HOMO-3
0,8000	0,05	3 b_{3g}	0,8000	0,05	3 b_{2g}	0,8000	0,05	3 b_{1g}
								
d_{z^2}		HOMO-2	$d_{x^2-y^2}$		HOMO-1			
0,8000	0,05	14 a_g	0,8000	0,05	13 a_g			

Tabelle 94: Orbitale der DFT/MRCI-Rechnung mit $(b_{1g}^2 b_{2g}^2)$

								
d_{xz},π(H_2O)		HOMO-7	d_{xy},π(H_2O)		HOMO-6	d_{yz},π(H_2O)		HOMO-5
2	0,05	2 b_{1g}	2	0,05	2 b_{3g}	2	0,05	2 b_{2g}

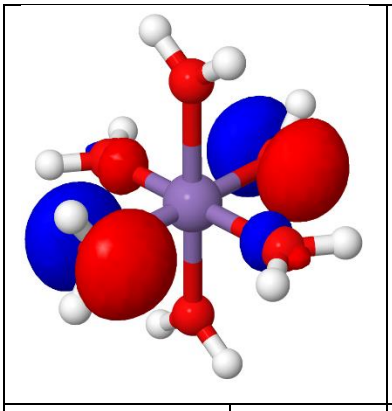
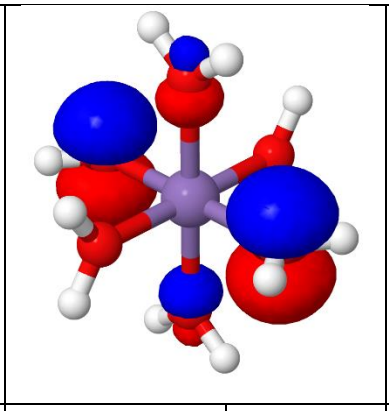
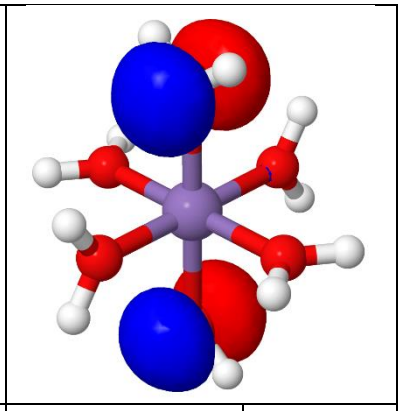
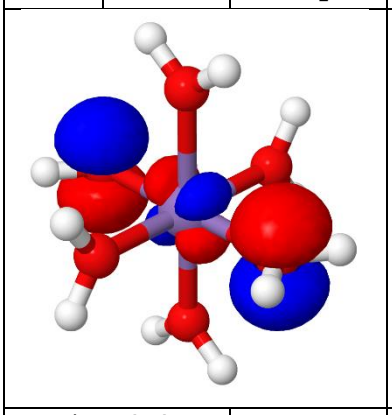
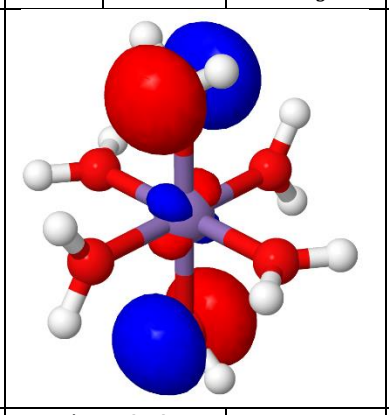
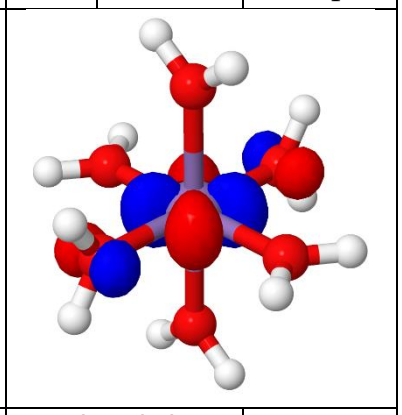
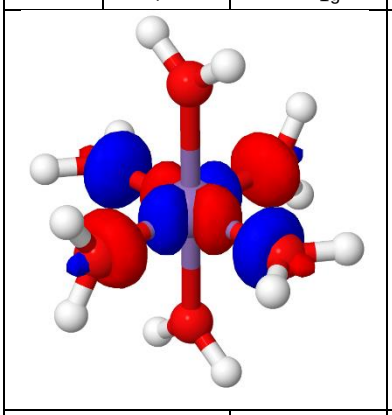
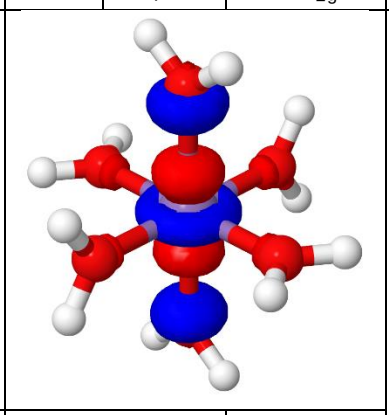
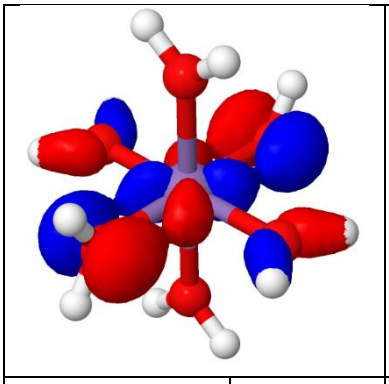
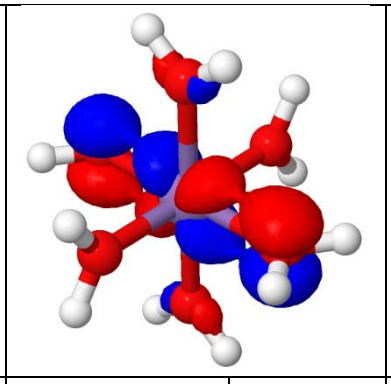
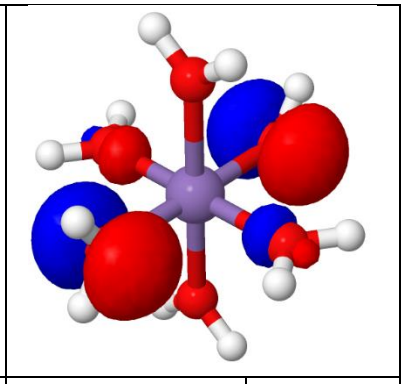
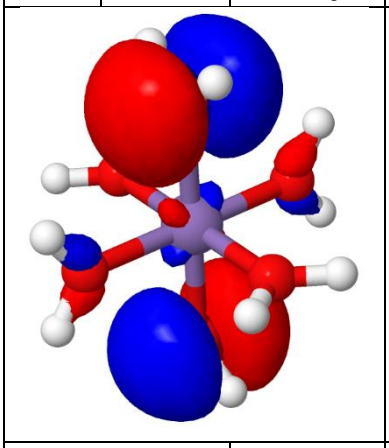
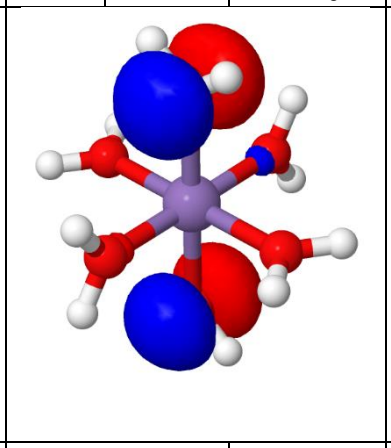
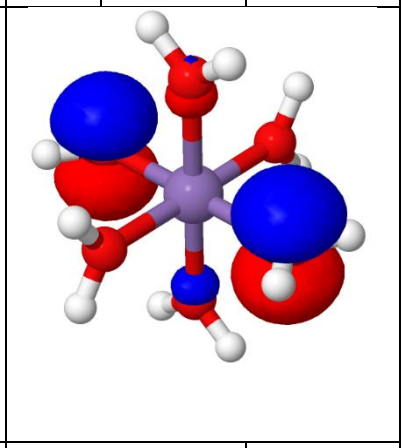
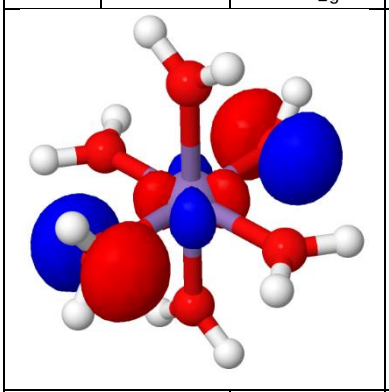
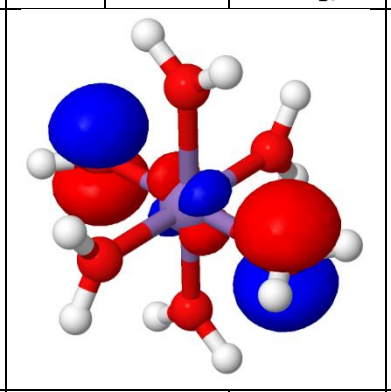
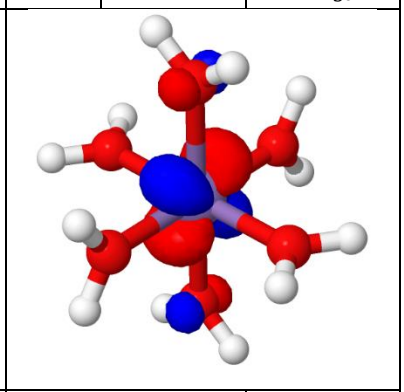
								
$\pi(H_2O)$		HOMO-4	$\pi(H_2O)$		HOMO-3	$\pi(H_2O)$		HOMO-2
2	0,05	5 b_{2u}	2	0,05	5 b_{3u}	2	0,05	5 b_{1u}
								
$\pi(H_2O),d_{xz}$		HOMO-1	$\pi(H_2O),d_{yz}$		HOMO	$\pi^*(H_2O),d^*_{xy}$		LUMO
2	0,05	3 b_{1g}	2	0,05	3 b_{2g}	0	0,05	3 b_{3g}
								
$d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)$		LUMO+1	$d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)$		LUMO+2			
0	0,05	7 a_g	0	0,05	8 a_g			

Tabelle 95: Orbitale der DFT/MRCI-Rechnung mit $(b_{1g}^2 b_{3g}^2)$

								
$\pi(H_2O),d_{xy}$		HOMO-7	$\pi(H_2O),d_{xz}$		HOMO-6	$\pi(H_2O)$		HOMO-5
2	0,05	2 b_{3g}	2	0,05	2 b_{1g}	2	0,05	5 b_{2u}
								
$\pi(H_2O),d_{yz}$		HOMO-4	$\pi(H_2O)$		HOMO-3	$\pi(H_2O)$		HOMO-2
2	0,03	2 b_{2g}	2	0,05	5 b_{1u}	2	0,05	5 b_{3u}
								
$\pi(H_2O),d_{xy}$		HOMO-1	$\pi(H_2O),d_{xz}$		HOMO	$d^*_{yz},\pi^*(H_2O)$		LUMO
2	0,05	3 b_{3g}	2	0,05	3 b_{1g}	0	0,05	3 b_{2g}

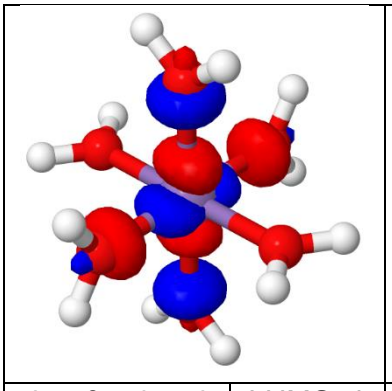
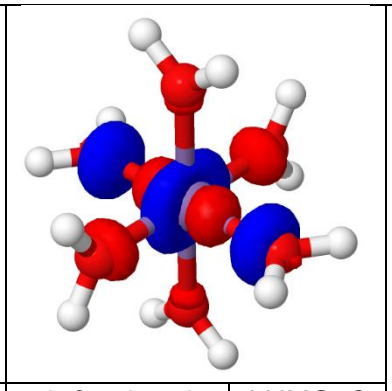
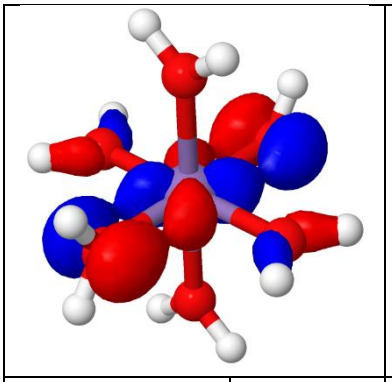
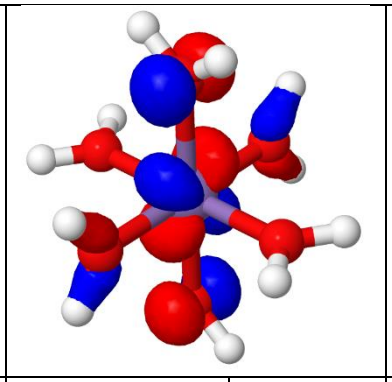
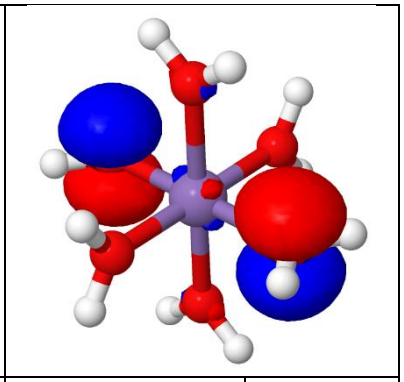
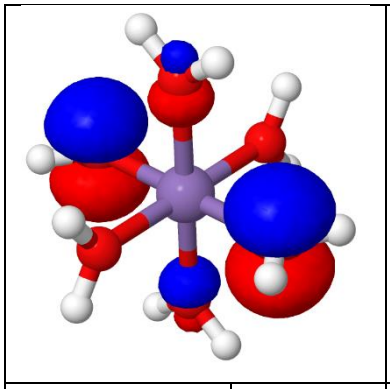
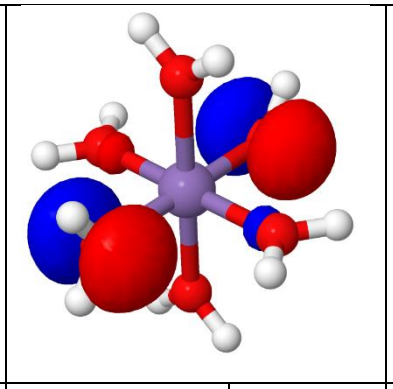
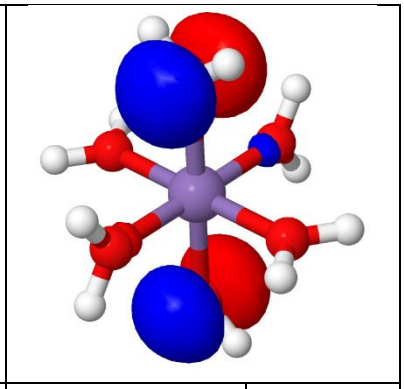
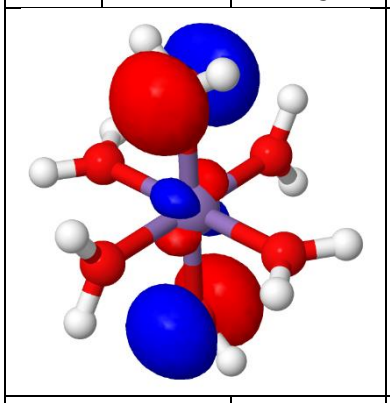
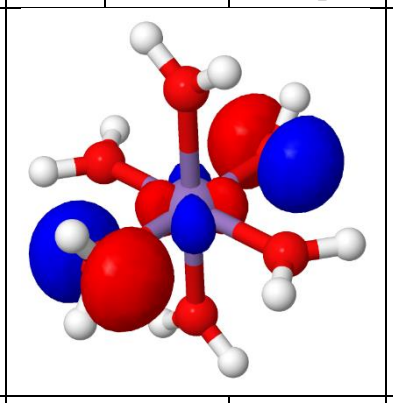
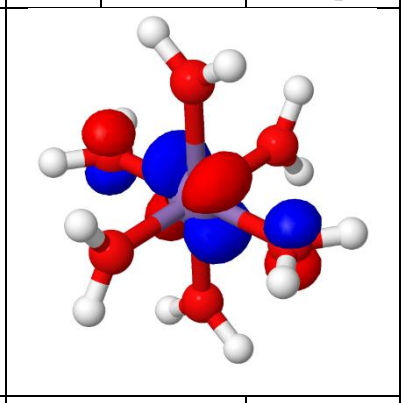
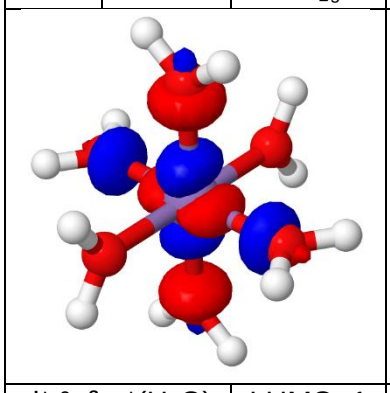
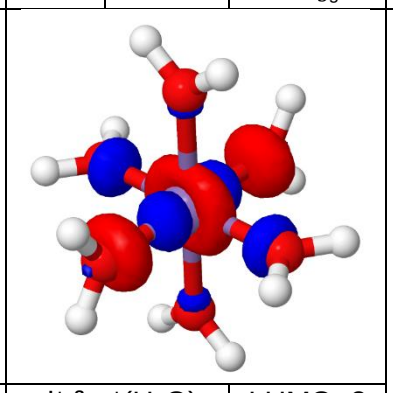
					
$d^*_{y^2-z^2}$,σ*(H_2O)		LUMO+1	$d^*_{x^2}$,σ*(H_2O)		LUMO+2
0	0,05	7 a_g	0	0,05	8 a_g

Tabelle 96: Orbitale der DFT/MRCI-Rechnung mit $(b_{2g}^2 b_{3g}^2)$

								
d_{xy},π(H_2O)		HOMO-7	d_{yz},π(H_2O)		HOMO-6	d_{xz},π(H_2O)		HOMO-5
2	0,05	2 b_{3g}	2	0,05	2 b_{2g}	2	0,05	2 b_1g

								
$\pi(H_2O)$		HOMO-4	$\pi(H_2O)$		HOMO-3	$\pi(H_2O)$		HOMO-2
2	0,05	5 b_{3u}	2	0,05	5 b_{2u}	2	0,05	5 b_{1u}
								
$\pi(H_2O),d_{yz}$		HOMO-1	$\pi(H_2O),d_{xy}$		HOMO	$d^*_{xz},\pi^*(H_2O)$		LUMO
2	0,05	3 b_{2g}	2	0,05	3 b_{3g}	0	0,05	3 b_1g
								
$d^*_{x^2-z^2},\sigma^*(H_2O)$		LUMO+1	$d^*_{y^2},\sigma^*(H_2O)$		LUMO+2			
0	0,05	7 a_g	0	0,05	8 a_g			

7.4.4 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$

Tabelle 97: d-Orbitale der HF-Rechnung

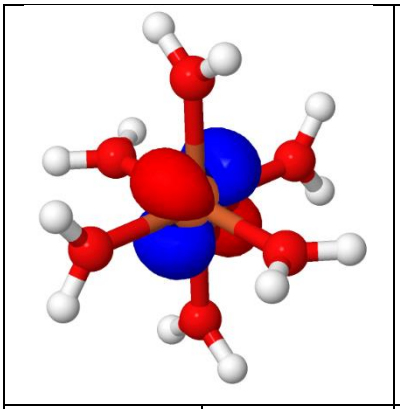
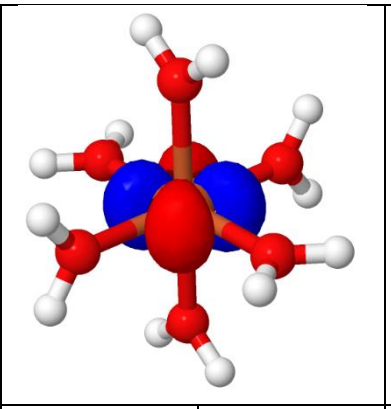
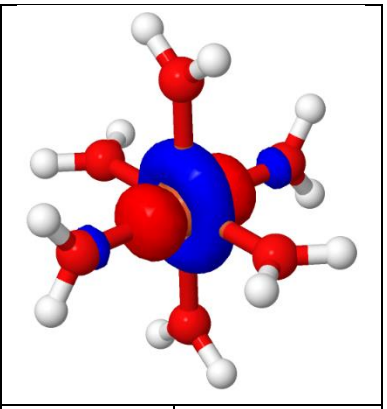
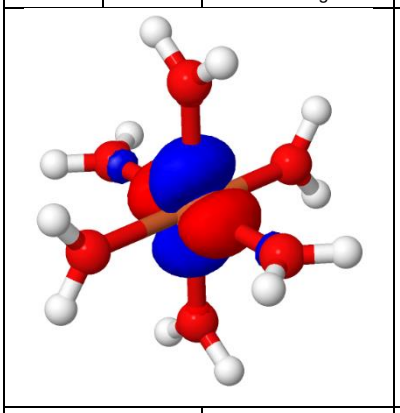
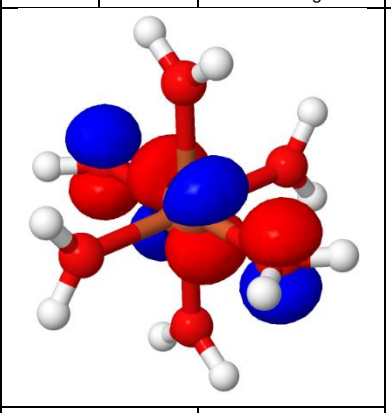
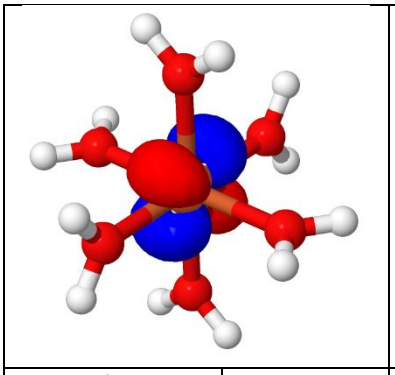
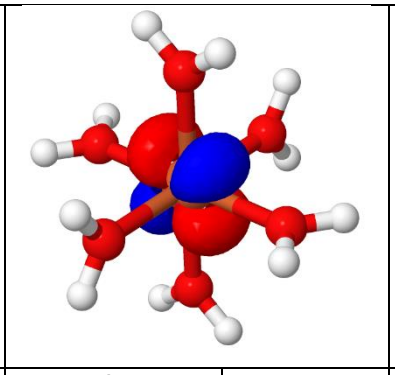
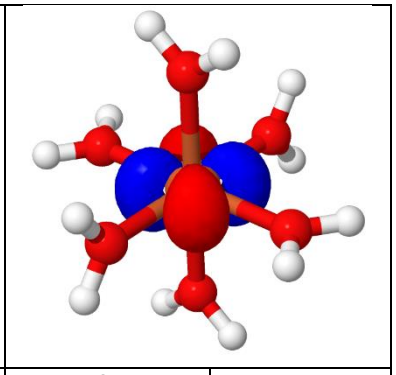
								
d_{yz}		HOMO-14	d_{xy}		HOMO-13	d_{x^2}		HOMO-10
1	0,05	3 b_{3g}	1	0,05	3 b_{1g}	1	0,05	13 a_g
								
$d_{y^2-z^2}$		HOMO-7	d_{xz}		HOMO			
1	0,05	14 a_g	0	0,05	3 b_{2g}			

Tabelle 98: d-Orbitale der MSSCF-Rechnung

								
d_{yz}		HOMO-4	d_{xz}		HOMO-3	d_{xy}		HOMO-2
1,2000	0,05	3 b_{3g}	1,2000	0,05	3 b_{2g}	1,2000	0,05	3 b_{1g}

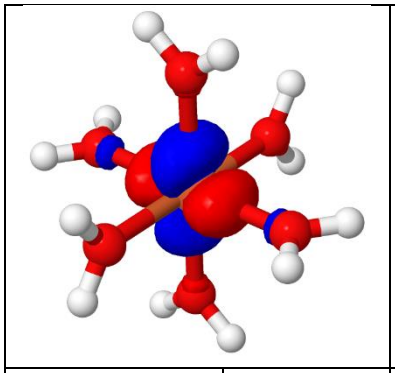
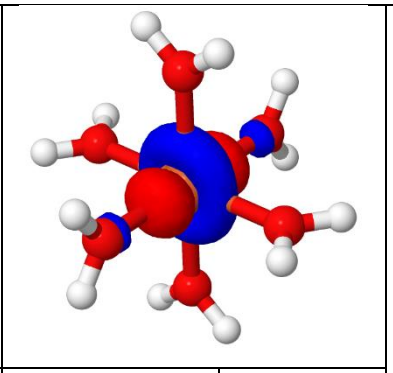
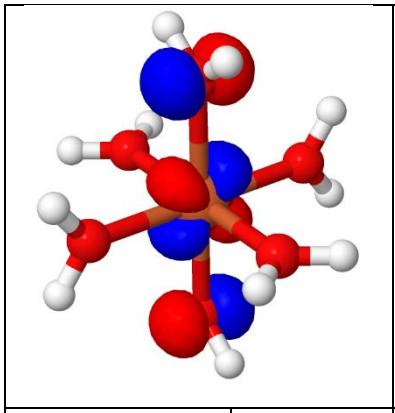
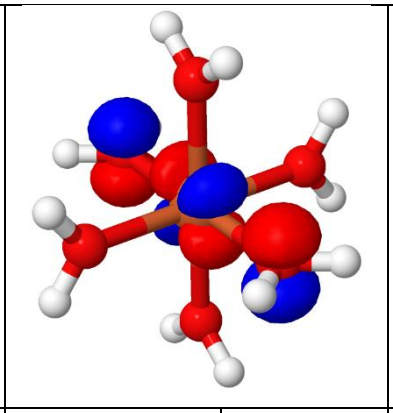
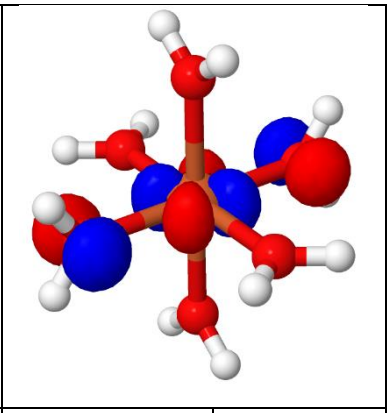
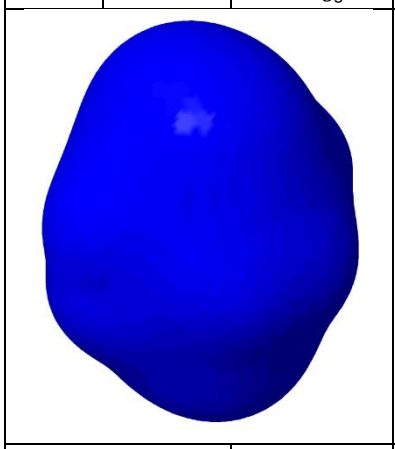
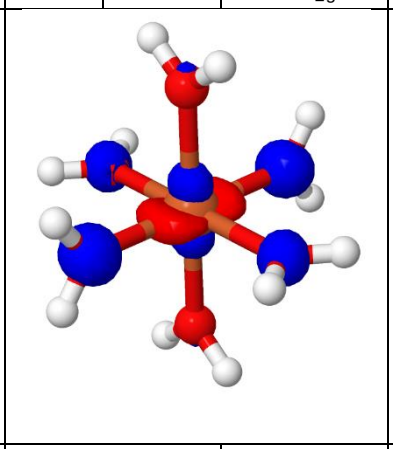
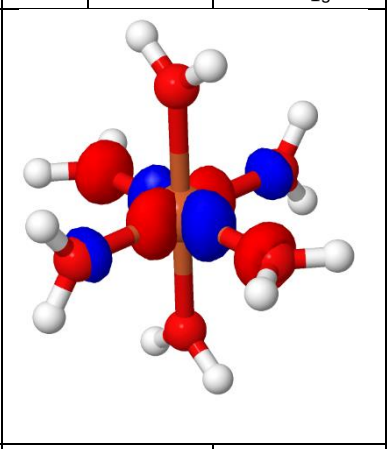
					
$d_{x^2-z^2}$		HOMO-1	d_{y^2}		HOMO
1,2000	0,05	13 a_g	1,2000	0,05	14 a_g

Tabelle 99: Orbitale der DFT/MRCI-Rechnung

								
$d_{yz},\sigma(H_2O)$		HOMO-2	$d_{xz},\sigma(H_2O)$		HOMO-1	$d_{xy},\sigma(H_2O)$		HOMO
2	0,05	3 b_{3g}	2	0,05	3 b_{2g}	2	0,05	3 b_{1g}
								
R_y-s		LUMO	$d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)$		LUMO+1	$d^*_{x^2-y^2},\sigma(H_2O)$		LUMO+2
0	0,05	7 a_g	0	0,05	8 a_g	0	0,05	9 a_g

7.4.5 $[Co(H_2O)_6]^{3+}$

Tabelle 100: d-Orbitale der HF-Rechnung

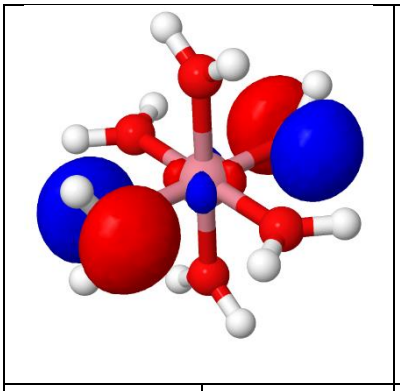
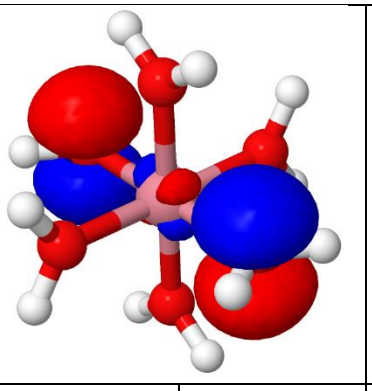
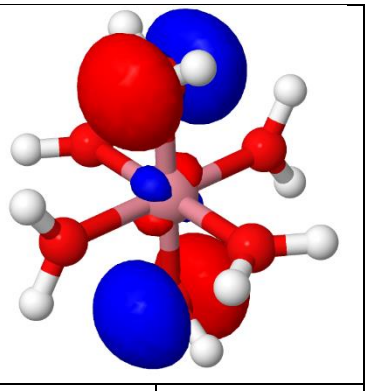
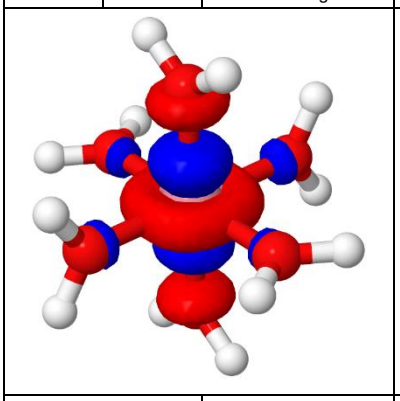
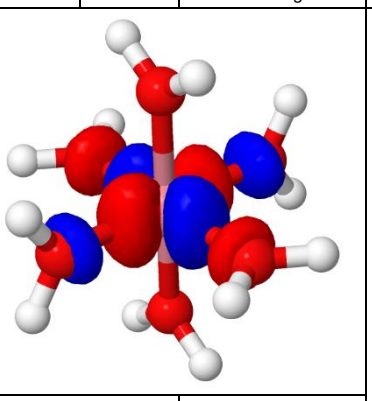
								
d_{xy},σ(H_2O)		HOMO-2	d_{xz},σ(H_2O)		HOMO-1	d_{yz},σ(H_2O)		HOMO
2	0,05	3 b_{1g}	2	0,05	3 b_{2g}	2	0,05	3 b_{3g}
								
d_{z^2}		LUMO	$d_{x^2-y^2}$		LUMO+1			
0	0,05	13 a_g	0	0,05	14 a_g			

Tabelle 101: d-Orbitale der MSSCF-Rechnung

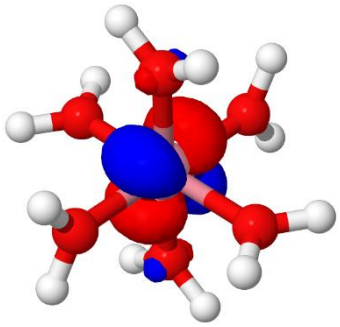
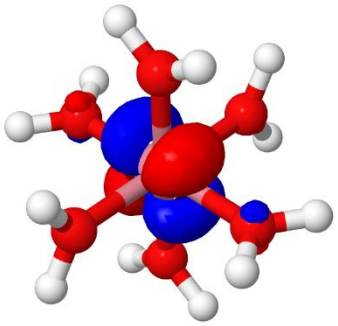
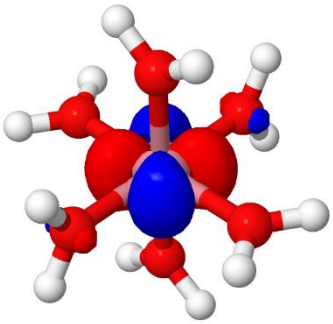
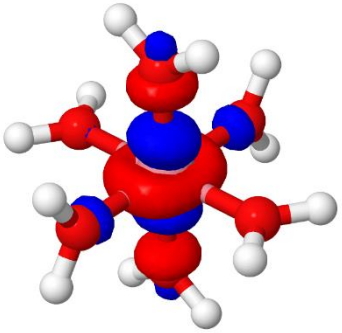
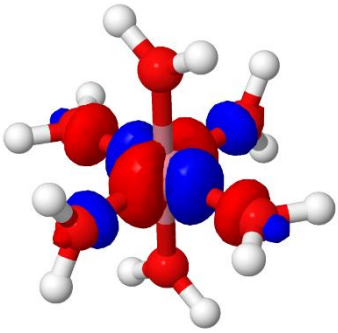
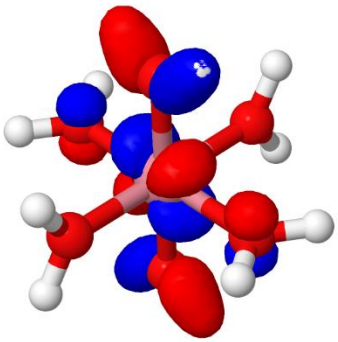
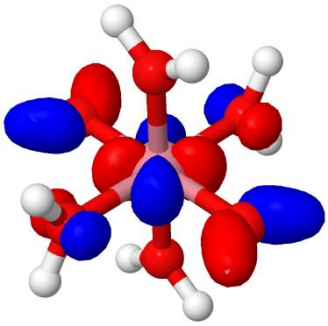
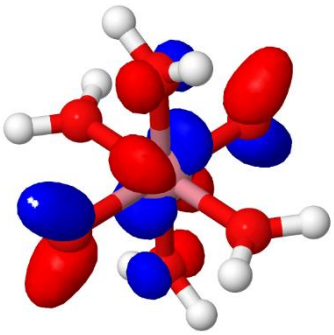
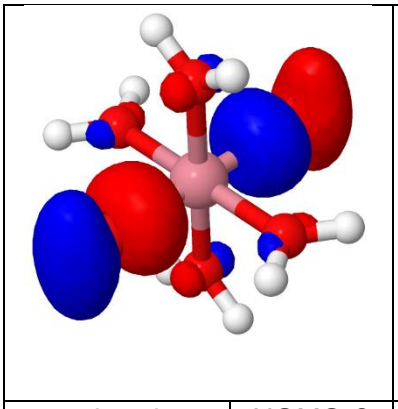
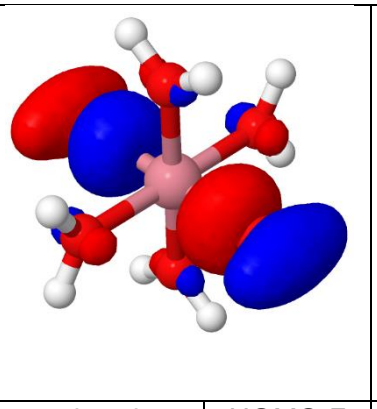
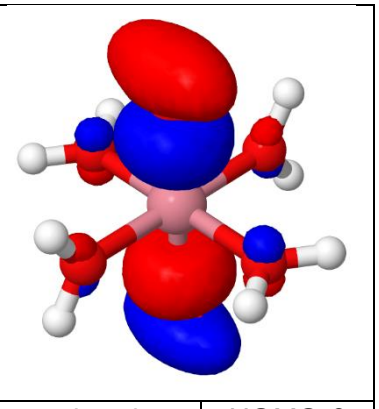
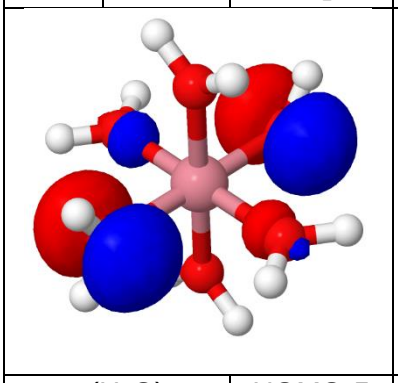
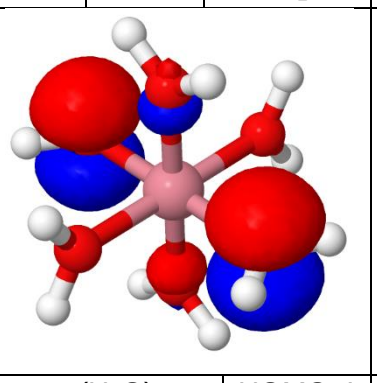
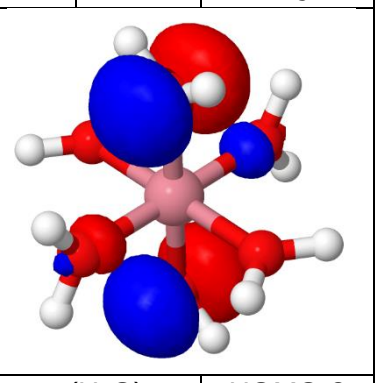
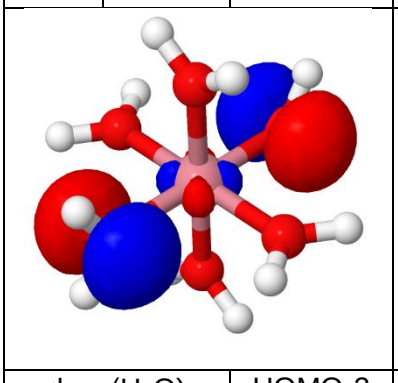
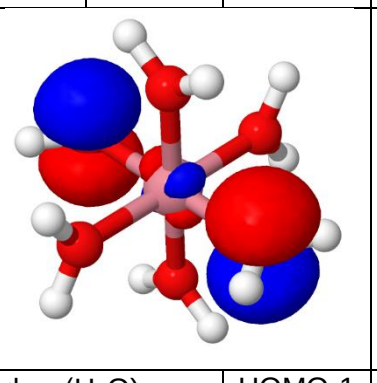
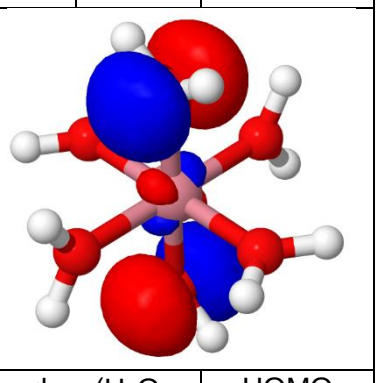
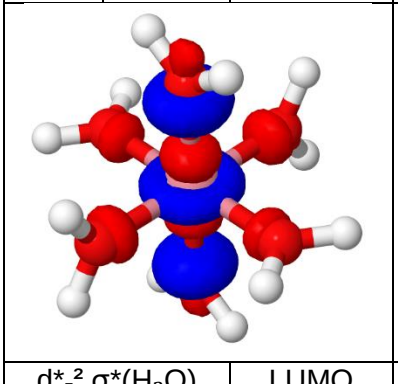
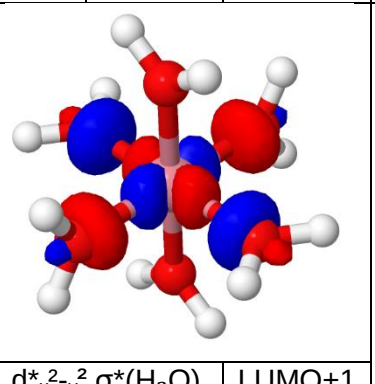
								
d_{yz}		HOMO-10	d_{xz}		HOMO-9	d_{xy}		HOMO-8
1,6167	0,03	3 b_{3g}	1,6166	0,03	3 b_{2g}	1,6164	0,05	3 b_{1g}
								
d_{z^2}		HOMO-1	$d_{x^2-y^2}$		HOMO			
0,5753	0,05	13 a_g	0,5750	0,05	14 a_g			

Tabelle 102: Orbitale der DFT/MRCI-Rechnung

								
$d_{xz},\pi(H_2O)$		HOMO-11	$d_{xy},\pi(H_2O)$		HOMO-10	$d_{yz},\pi(H_2O)$		HOMO-9
2	0,05	2 b_{1g}	2	0,05	2 b_{3g}	2	0,05	2 b_{2g}

								
$\pi(H_2O)$		HOMO-8	$\pi(H_2O)$		HOMO-7	$\pi(H_2O)$		HOMO-6
2	0,05	3 b_{1u}	2	0,05	3 b_{2u}	2	0,05	3 b_{3u}
								
$\pi(H_2O)$		HOMO-5	$\pi(H_2O)$		HOMO-4	$\pi(H_2O)$		HOMO-3
2	0,05	4 b_{2u}	2	0,05	4 b_{3u}	2	0,05	4 b_{1u}
								
$d_{xy},\pi(H_2O)$		HOMO-2	$d_{xz},\sigma(H_2O)$		HOMO-1	$d_{yz},\pi(H_2O$		HOMO
2	0,05	3 b_{3g}	2	0,05	3 b_{1g}	2	0,05	3 b_{2g}
								
$d^*_{z^2},\sigma^*(H_2O)$		LUMO	$d^*_{x^2-y^2},\sigma^*(H_2O)$		LUMO+1			
0	0,05	7 a_g	0	0,05	8 a_g			

7.4.6 $[Ni(H_2O)_6]^{3+}$

Tabelle 103: d-Orbitale der HF-Rechnung

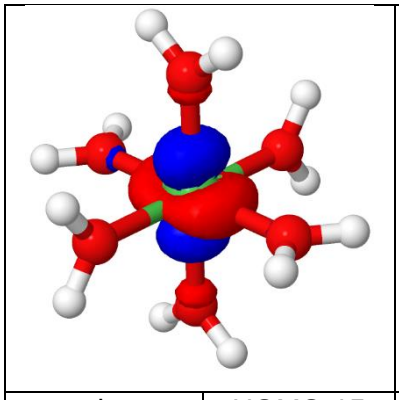
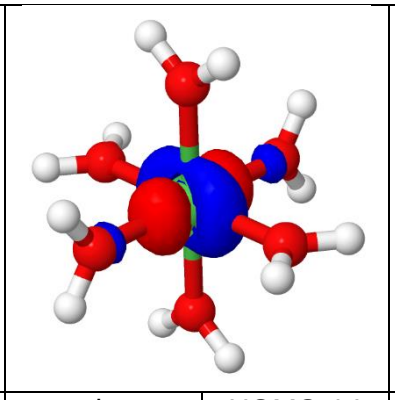
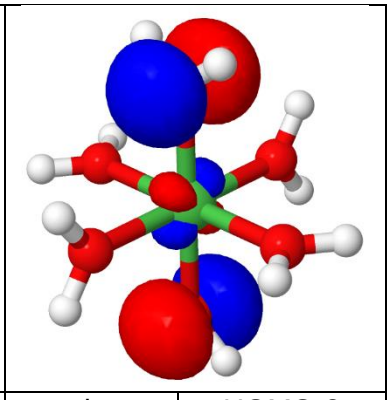
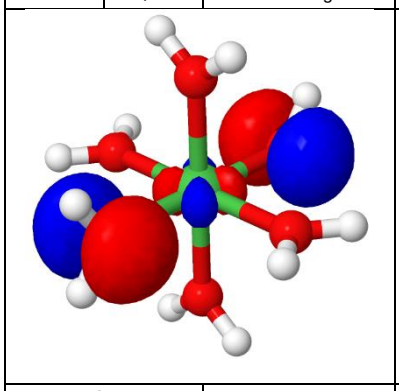
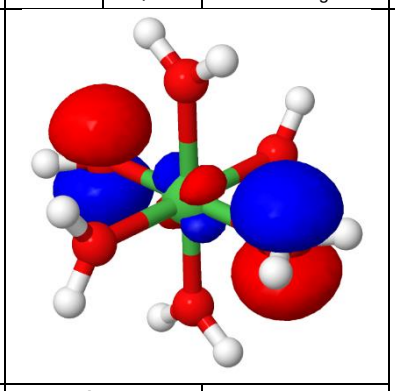
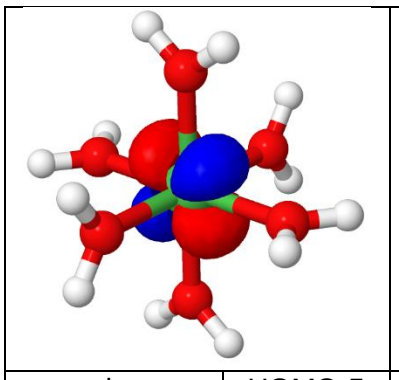
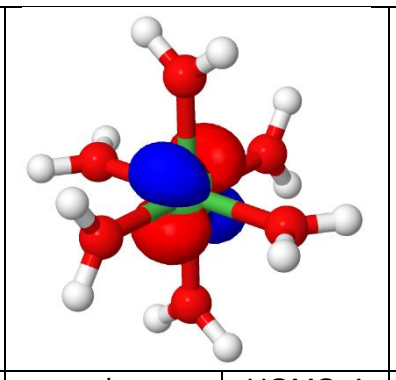
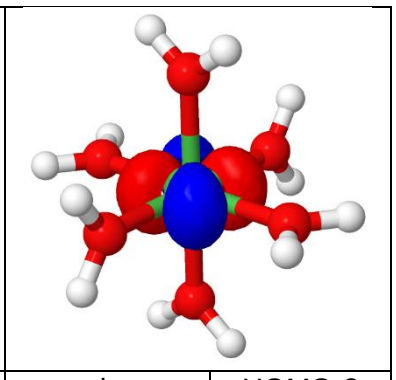
								
d_{z^2}		HOMO-15	d_{yz}		HOMO-14	d_{xz}		HOMO-2
2	0,05	13 a_g	2	0,05	14 a_g	2	0,05	3 b_{3g}
								
d_{xy}		HOMO-1	$d_{x^2-y^2}$		HOMO			
1	0,05	3 b_{1g}	1	0,05	3 b_{2g}			

Tabelle 104: d-Orbitale der MSSCF-Rechnung

								
d_{yz}		HOMO-5	d_{xz}		HOMO-4	d_{xy}		HOMO-3
1,6487	0,05	3 b_{3g}	1,6487	0,05	3 b_{1g}	1,6487	0,05	3 b_{2g}

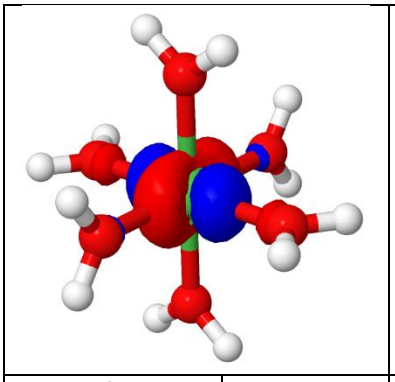
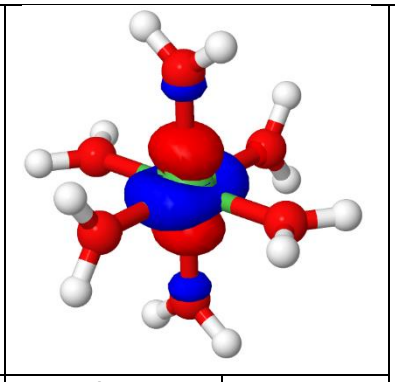
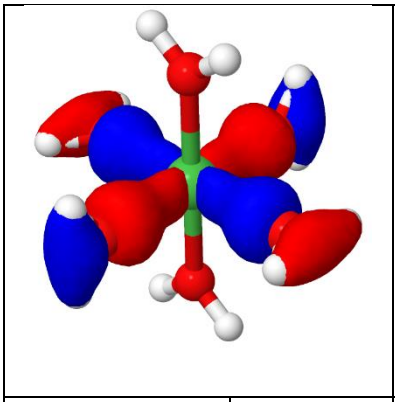
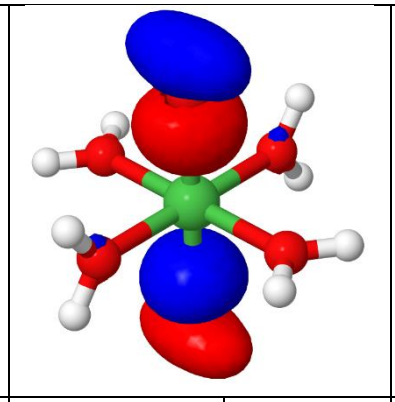
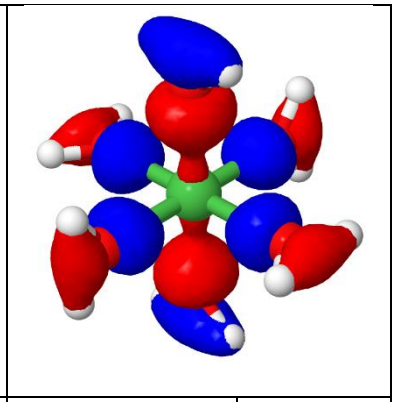
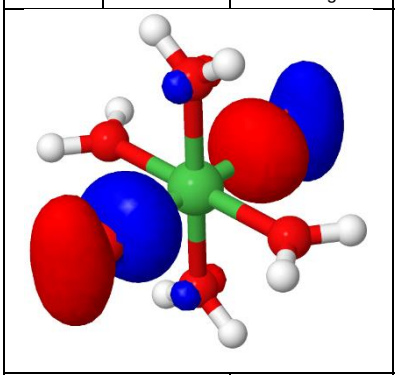
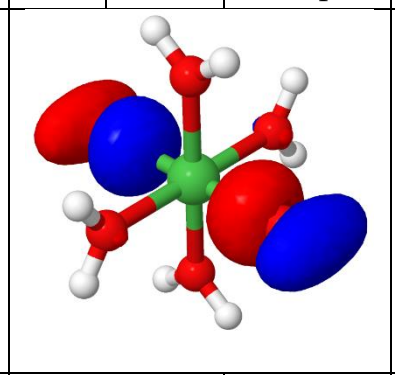
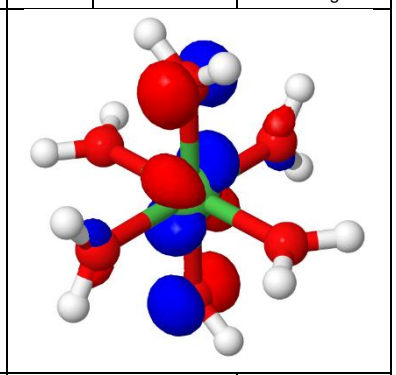
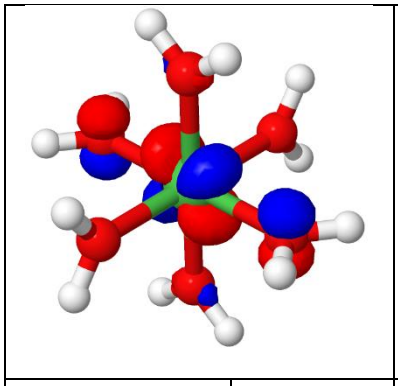
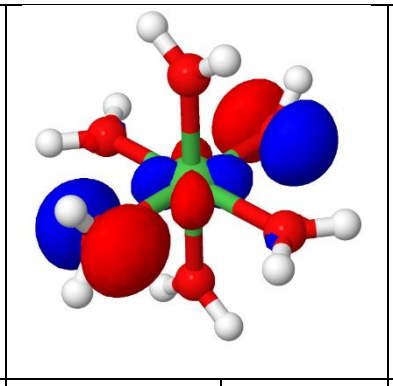
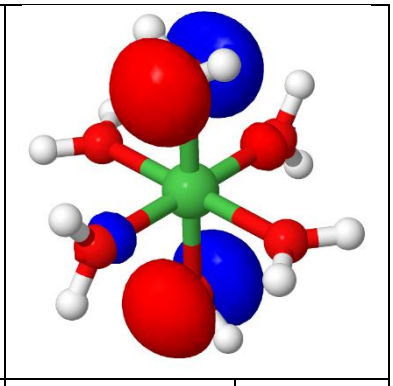
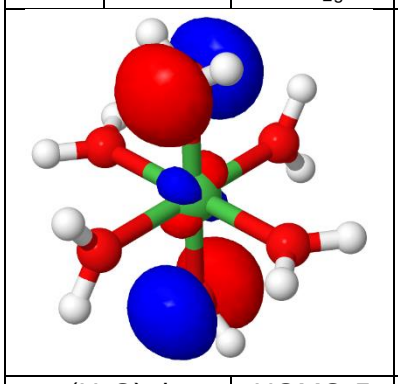
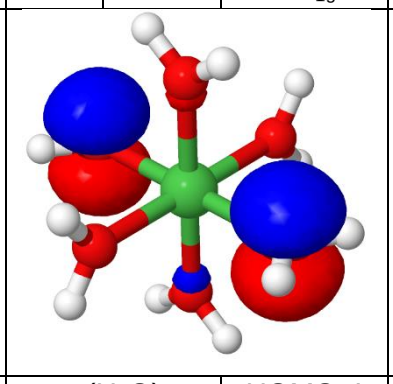
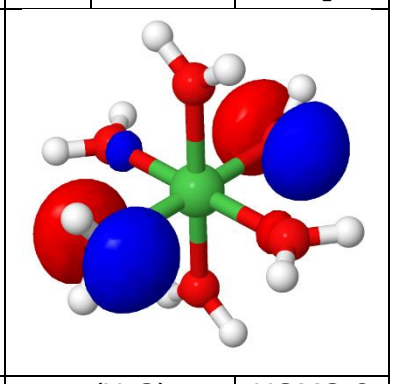
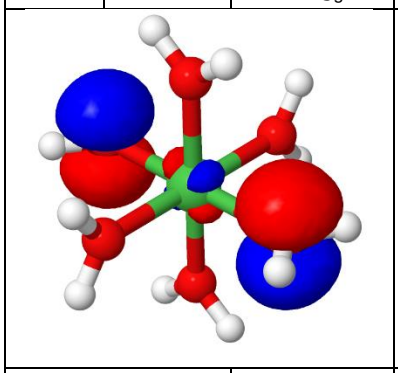
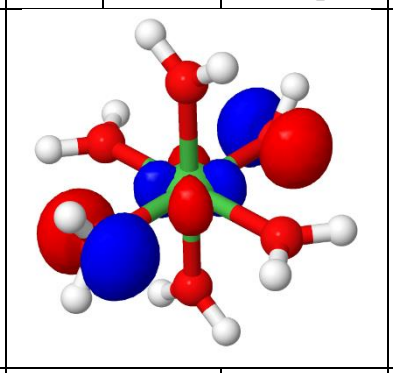
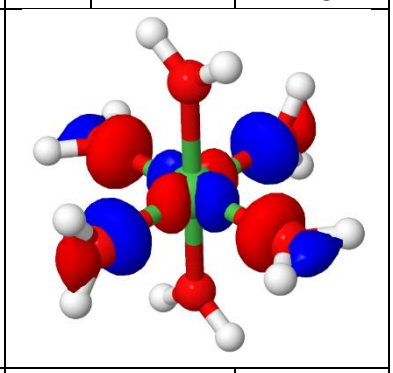
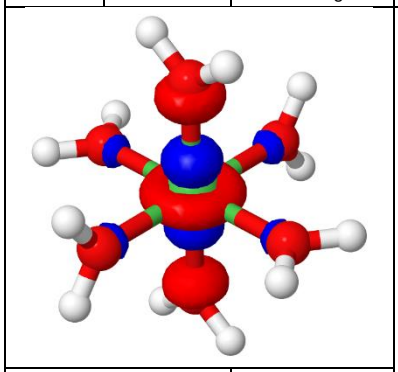
					
d_{z^2}		HOMO-2	$d_{x^2-y^2}$		HOMO-1
1,5270	0,05	14 a_g	1,5270	0,05	13 a_g

Tabelle 105: Orbitale der DFT/MRCI-Rechnung

								
$d_{x^2-y^2}$,$\sigma(H_2O)$		HOMO-14	$\pi(H_2O)$		HOMO-13	$\sigma(H_2O)$,d_{z^2}		HOMO-12
2	0,05	5 a_g	2	0,05	3 b_{1u}	2	0,05	6 a_g
								
$\pi(H_2O)$		HOMO-11	$\pi(H_2O)$		HOMO-10	d_{yz},$\pi(H_2O)$		HOMO-9
2	0,05	3 b_{2u}	2	0,05	3 b_{3u}	2	0,05	2 b_{3g}

								
d_{xz},π(H_2O)		HOMO-8	π(H_2O),d_{xy}		HOMO-7	π(H_2O)		HOMO-6
2	0,05	2 b_{2g}	2	0,05	2 b_{1g}	2	0,05	4 b_{2u}
								
π(H_2O),d_{yz}		HOMO-5	π(H_2O)		HOMO-4	π(H_2O)		HOMO-3
2	0,05	3 b_{3g}	2	0,05	4 b_{1u}	2	0,05	4 b_{3u}
								
π(H_2O),d_{xz}		HOMO-2	π(H_2O),d_{xy}		HOMO-1	$d_{x^2-y^2}$,σ(H_2O)		HOMO
2	0,05	3 b_{2g}	2	0,05	3 b_{1g}	2	0,05	7 a_g
								
$d^*_{z^2}$,σ*(H_2O)		LUMO						
0	0,05	8 a_g						