

**Quantenchemische Studie der Elektronenstruktur der  
niedrigliegenden Singulett- und Triplettzustände von  
*Pt(thpy)<sub>2</sub>***

**Bachelorarbeit**

von

**Christina Schneider**

**Quantenchemische Studie der Elektronenstruktur der  
niedrigliegenden Singulett- und Triplettzustände von  $Pt(thpy)_2$**

**Bachelorarbeit**

von

**Christina Schneider**

Düsseldorf, Dezember 2012

**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 Jun.-Prof. Dr. Jörg Tatchen

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

Düsseldorf, den

---

Christina Schneider

## **Danksagung**

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

Dieser Dank gilt insbesondere meiner Betreuerin und Institutsleiterin der Theoretischen Chemie und Computerchemie an der Heinrich-Heine-Universität in Düsseldorf, Frau Prof. Dr. Christel M. Marian. Ihre umfangreiche, individuelle Betreuung sowie ihre Anregungen und Impulse haben mir bei der Bearbeitung des interessanten Themas „Quantenchemische Studie der Elektronenstruktur der niedrigliegenden Singulett- und Triplettzustände von  $Pt(thpy)_2$ “ sehr weitergeholfen.

Ein ganz herzlicher Dank geht zudem an Frau Kathleen Gollnisch. Sie hat mir durch ihre Unterstützung und Geduld bei der Beantwortung meiner Fragen stets zur Seite gestanden.

Bei Herrn Jun.-Prof. Dr. Jörg Tatchen möchte ich mich für die Übernahme des Koreferats recht herzlich bedanken.

Des Weiteren geht mein Dank an alle Mitglieder des Instituts der Theoretischen Chemie und Computerchemie der Universität Düsseldorf für die persönliche und herzliche Arbeitsatmosphäre.

Abschließend bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern, die mir dieses Studium ermöglichen und auf deren Unterstützung ich immer zählen konnte und kann.

## **Kurzzusammenfassung**

*The dream is to get to the point where you can roll out OLEDs*

*or stick them up like Post-it notes*

- Janice Mahon, Vizepräsidentin "technical commercialization"

bei Universal Display [1]

Die Aussage Mahons zeigt sowohl die Hoffnung, die auf der OLED-Technik ruhen, als auch das Potential, welches in dieser Technik steckt. Dies begründet auch das Interesse an OLEDs und die Bemühungen in deren Weiterentwicklung. Auch Bis-[2-(2-thienyl)-pyridin]platin ( $=\text{Pt}(\text{thpy})_2$ ) gehört als Triplett-Emitter zu den Komplexen, die für die OLED-Technik in Frage kommen.

Mit diesem Komplex und dessen grundlegenden Eigenschaften in Bezug auf Geometrie, Anregungen sowie Emissions- und Absorptionsspektren beschäftigen sich die nachfolgenden Darstellungen. Bei den Geometrien liegt der Fokus auf den drei energetisch niedrigsten Zuständen, auf deren Basis auch die Anregungen berechnet wurden.

Ziel dieser Arbeit ist es, durch die quantenchemische Studie von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  ein besseres Verständnis bezüglich der elektronischen Struktur und den daraus resultierenden Eigenschaften des Moleküls zu bekommen und die für diesen Komplex in der Literatur vorliegenden experimentellen Daten zu verifizieren.

## **Inhaltsverzeichnis**

|  |            |
|--|------------|
| <b>Abbildungsverzeichnis</b>   | <b>IV</b>  |
| <b>Tabellenverzeichnis</b>   | <b>VI</b>  |
| <b>Abkürzungsverzeichnis</b>   | <b>VII</b> |
| <br>   |            |
| <b>1. Grundlagen</b>   | <b>1</b>   |
| <b>1.1 Platinkomplexe</b>  | <b>1</b>   |
| 1.1.1 Bis-[2-(2-thienyl)-pyridin]platin                              | 1          |
| <b>1.2 Organische Leuchtdioden</b>                                   | <b>1</b>   |
| 1.2.1 Funktionsweise   | 2          |
| 1.2.2 Singulett- und Triplett-Übergänge                              | 3          |
| 1.2.3 Metallorganische Komplexe als OLEDs                            | 4          |
| 1.2.3.1 Triplet Harvesting   | 5          |
| <b>2. Methoden</b>   | <b>6</b>   |
| <b>2.1 Dichtefunktionaltheorie in Kombination mit Multireference</b> |            |
| <b>Configuration Interaction</b>                                     | <b>6</b>   |
| 2.1.1 Dichtefunktionaltheorie  | 6          |
| 2.1.2 Multireference Configuration Interaction                       | 7          |
| 2.1.3 DFT/MRCI   | 7          |
| <b>2.2 Details der quantenchemischen Berechnungen</b>                | <b>8</b>   |
| 2.2.1 Verwendeter Basissatz  | 8          |
| 2.2.2 Verwendetes effektives Rumpfpotential                          | 8          |
| 2.2.3 Verwendete Funktionale   | 8          |
| 2.2.3.1 PBE0   | 8          |
| 2.2.3.2 BH-LYP   | 8          |
| 2.2.4 Verwendete Software  | 9          |
| 2.2.5 Durchführung   | <b>9</b>   |
| 2.2.5.1 Geometrieoptimierung   | 9          |
| 2.2.5.2 DFT/MRCI-Rechnungen  | 9          |
| <b>3. Auswertung und Diskussion</b>                                  | <b>10</b>  |
| <b>3.1 Singulett-Geometrie</b>                                       | <b>10</b>  |
| 3.1.1 Geometrieoptimierung   | 10         |
| 3.1.2 Molekülorbitale  | 12         |
| 3.1.2.1 Vorhersage der Geometrieänderung vom Singulett zum Triplett  | 13         |
| <b>3.2 Triplett-Geometrie</b>  | <b>15</b>  |
| 3.2.1 Geometrieoptimierung   | 15         |

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| 3.2.2      | Molekülorbitale  | 16        |
| 3.2.2.1    | T <sub>A</sub> -Zustand  | 16        |
| 3.2.2.2    | T <sub>B</sub> -Zustand  | 16        |
| <b>3.3</b> | <b>Anregungen und Übergänge</b>                                | <b>17</b> |
| 3.3.1      | Singulett-Geometrie  | 17        |
| 3.3.1.1    | Vergleich der Ergebnisse mit anderen theoretischen Ergebnissen | 19        |
| 3.3.2      | Triplett-Geometrie   | 21        |
| 3.3.2.1    | T <sub>A</sub> -Zustand  | 21        |
| 3.3.2.2    | T <sub>B</sub> -Zustand  | 22        |
| 3.3.3      | Auswirkung der Geometrie auf die Lage der Zustände             | 24        |
| <b>3.4</b> | <b>Absorption und Emission</b>                                 | <b>26</b> |
| 3.4.1      | Absorption von Pt(thpy) <sub>2</sub>                           | 26        |
| 3.4.2      | Emission von Pt(thpy) <sub>2</sub>                             | 29        |
| <b>4.</b>  | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b>                            | <b>30</b> |
|            | <b>Literaturverzeichnis</b>                                    | <b>31</b> |
|            | <b>A Anhang Abbildungen</b>                                    | <b>33</b> |
|            | <b>B Anhang Tabellen</b>                                       | <b>48</b> |

## Abbildungsverzeichnis

|      |   |    |
|------|---|----|
| 1    | Pt(thpy) <sub>2</sub>   | 1  |
| 2    | 2-(2-thienyl)-pyridin-Anion   | 1  |
| 3    | Funktionsweise einer einschichtigen OLED  | 2  |
| 4    | mögliche Spinkombinationen des Exzitons   | 3  |
| 5    | Jablonski-Schema  | 3  |
| 6    | Vergleich von organischen Emittern (links) und Triplet Harvesting bei metallorganischen Komplexen         | 5  |
| 7    | eingefrorene besetzte Orbitale  | 9  |
| 8    | Singulett-Geometrie von Pt(thpy) <sub>2</sub>   | 10 |
| 9    | MO-Diagramm von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der Singulett-Geometrie  | 12 |
| 10   | Besetzungsschema im S <sub>0</sub> -, T <sub>A</sub> - und T <sub>B</sub> -Zustand                        | 13 |
| 11   | Energievergleich der niedrigliegenden Zustände  | 24 |
| 12   | vertikales Anregungsspektrum von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der Singulett-Geometrie                         | 26 |
| 13   | Vergleich des theoretischen mit dem experimentellen Absorptionsspektrum                                   | 27 |
| 14   | vertikale Anregungsenergie, adiabatische Energie und vertikale Emissionsenergie von Pt(thpy) <sub>2</sub> | 29 |
| A 1  | Singulett-Geometrie von Pt(thpy) <sub>2</sub> Seitenansicht Diederwinkel                                  | 33 |
| A 2  | Singulett-Geometrie von Pt(thpy) <sub>2</sub> Seitenansicht Winkel N(7)-Pt(12)-C(13)                      | 33 |
| A 3  | HOMO-11 und HOMO-10 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der Singulett-Geometrie                                  | 33 |
| A 4  | HOMO-9 und HOMO-8 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der Singulett-Geometrie                                    | 34 |
| A 5  | HOMO-7 und HOMO-6 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der Singulett-Geometrie                                    | 34 |
| A 6  | HOMO-5 und HOMO-4 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der Singulett-Geometrie                                    | 34 |
| A 7  | HOMO-3 und HOMO-2 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der Singulett-Geometrie                                    | 35 |
| A 8  | HOMO-1 und HOMO von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der Singulett-Geometrie                                      | 35 |
| A 9  | LUMO und LUMO+1 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der Singulett-Geometrie                                      | 35 |
| A 10 | LUMO+2 und LUMO+3 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der Singulett-Geometrie                                    | 36 |
| A 11 | LUMO+4 und LUMO+5 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der Singulett-Geometrie                                    | 36 |
| A 12 | LUMO+6 und LUMO+7 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der Singulett-Geometrie                                    | 36 |
| A 13 | LUMO+8 und LUMO+9 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der Singulett-Geometrie                                    | 37 |
| A 14 | Einfluss der Ligandenfeldaufspaltung auf den Charakter des Triplett-Übergangs                             | 37 |
| A 15 | HOMO-2 und HOMO-1 von Pt(thpy) <sub>2</sub> gem. Matsushita et al.  | 37 |
| A 16 | HOMO und LUMO von Pt(thpy) <sub>2</sub> gem. Matsushita et al.  | 38 |
| A 17 | LUMO+1 von Pt(thpy) <sub>2</sub> gem. Matsushita et al.   | 38 |
| A 18 | HOMO-14 und HOMO-13 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>A</sub> -Geometrie                            | 38 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| A 19 | HOMO-12 und HOMO-11 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>A</sub> -Geometrie | 39 |
| A 20 | HOMO-10 und HOMO-9 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>A</sub> -Geometrie  | 39 |
| A 21 | HOMO-8 und HOMO-7 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>A</sub> -Geometrie   | 39 |
| A 22 | HOMO-6 und HOMO-5 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>A</sub> -Geometrie   | 40 |
| A 23 | HOMO-4 und HOMO-3 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>A</sub> -Geometrie   | 40 |
| A 24 | HOMO-2 und HOMO-1 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>A</sub> -Geometrie   | 40 |
| A 25 | HOMO und LUMO von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>A</sub> -Geometrie       | 41 |
| A 26 | LUMO+1 und LUMO+2 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>A</sub> -Geometrie   | 41 |
| A 27 | LUMO+3 und LUMO+4 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>A</sub> -Geometrie   | 41 |
| A 28 | LUMO+5 und LUMO+6 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>A</sub> -Geometrie   | 42 |
| A 29 | LUMO+7 und LUMO+8 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>A</sub> -Geometrie   | 42 |
| A 30 | LUMO+9 und LUMO+10 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>A</sub> -Geometrie  | 42 |
| A 31 | LUMO+11 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>A</sub> -Geometrie             | 43 |
| A 32 | HOMO-12 und HOMO-11 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>B</sub> -Geometrie | 43 |
| A 33 | HOMO-10 und HOMO-9 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>B</sub> -Geometrie  | 43 |
| A 34 | HOMO-8 und HOMO-7 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>B</sub> -Geometrie   | 44 |
| A 35 | HOMO-6 und HOMO-5 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>B</sub> -Geometrie   | 44 |
| A 36 | HOMO-4 und HOMO-3 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>B</sub> -Geometrie   | 44 |
| A 37 | HOMO-2 und HOMO-1 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>B</sub> -Geometrie   | 45 |
| A 38 | HOMO und LUMO von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>B</sub> -Geometrie       | 45 |
| A 39 | LUMO+1 und LUMO+2 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>B</sub> -Geometrie   | 45 |
| A 40 | LUMO+3 und LUMO+4 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>B</sub> -Geometrie   | 46 |
| A 41 | LUMO+5 und LUMO+6 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>B</sub> -Geometrie   | 46 |
| A 42 | LUMO+7 und LUMO+8 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>B</sub> -Geometrie   | 46 |
| A 43 | LUMO+9 und LUMO+10 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>B</sub> -Geometrie  | 47 |
| A 44 | LUMO+11 von Pt(thpy) <sub>2</sub> in der T <sub>B</sub> -Geometrie             | 47 |

## Tabellenverzeichnis

|      |  |    |
|------|--|----|
| 1    | Vergleich der Bindungslängen (experimentell – theoretisch) - Ausschnitt                                    | 11 |
| 2    | Vergleich der Bindungswinkel (experimentell – theoretisch) - Ausschnitt                                    | 11 |
| 3    | Vergleich der Bindungslängen (Triplet – Singulett) - Ausschnitt  | 15 |
| 4    | Singulett-Anregungen von Pt(thpy) <sub>2</sub> ausgehend von der Singulett-Geometrie -<br>Ausschnitt       | 17 |
| 5    | Triplet-Anregungen von Pt(thpy) <sub>2</sub> ausgehend von der Singulett-Geometrie -<br>Ausschnitt         | 18 |
| 6    | Vergleich der Ergebnisse der verwendeten DFT/MRCI-Methode mit denen der<br>MCSCF(10,7)+SOC1-Methode        | 19 |
| 7    | Singulett-Anregungen von Pt(thpy) <sub>2</sub> ausgehend von der T <sub>A</sub> -Geometrie -<br>Ausschnitt | 21 |
| 8    | Triplet-Anregungen von Pt(thpy) <sub>2</sub> ausgehend von der T <sub>A</sub> -Geometrie -<br>Ausschnitt   | 22 |
| 9    | Singulett-Anregungen von Pt(thpy) <sub>2</sub> ausgehend von der T <sub>B</sub> -Geometrie -<br>Ausschnitt | 23 |
| 10   | Triplet-Anregungen von Pt(thpy) <sub>2</sub> ausgehend von der T <sub>B</sub> -Geometrie -<br>Ausschnitt   | 23 |
| 11   | Vergleich theoretischer und experimenteller Absorptionsmaxima und -schultern                               | 28 |
| 12   | Vergleich der theoretisch berechneten Emission mit experimentellen Daten                                   | 29 |
| B 1  | Vergleich der Bindungslängen (experimentell – theoretisch)   | 48 |
| B 2  | Vergleich der Bindungswinkel (experimentell – theoretisch)   | 48 |
| B 3  | Vergleich der Bindungslängen (Triplet – Singulett)   | 49 |
| B 4  | Vergleich der Bindungswinkel (Triplet – Singulett)   | 50 |
| B 5  | Vergleich der Diederwinkel (Triplet – Singulett)   | 50 |
| B 6  | Singulett-Anregungen von Pt(thpy) <sub>2</sub> ausgehend von der Singulett-Geometrie                       | 51 |
| B 7  | Triplet-Anregungen von Pt(thpy) <sub>2</sub> ausgehend von der Singulett-Geometrie                         | 53 |
| B 8  | Singulett-Anregungen von Pt(thpy) <sub>2</sub> ausgehend von der T <sub>A</sub> -Geometrie                 | 55 |
| B 9  | Triplet-Anregungen von Pt(thpy) <sub>2</sub> ausgehend von der T <sub>A</sub> -Geometrie                   | 57 |
| B 10 | Singulett-Anregungen von Pt(thpy) <sub>2</sub> ausgehend von der T <sub>B</sub> -Geometrie                 | 59 |
| B 11 | Triplet-Anregungen von Pt(thpy) <sub>2</sub> ausgehend von der T <sub>B</sub> -Geometrie                   | 61 |

## Abkürzungsverzeichnis

|                                  |  |
|----------------------------------|--|
| <b>B</b>                         | Anzahl der Basisfunktionen   |
| <b>CI</b>                        | Configuration Interaction  |
| <b>CSF</b>                       | Configuration State Function   |
| <b>DFT</b>                       | Dichtefunktionaltheorie  |
| <b><math>E_{ne}[\rho]</math></b> | Coulomb-Wechselwirkungen Kern/ Elektron                                    |
| <b>e</b>                         | Elementarladung  |
| <b>ECP</b>                       | effektives Kernpotential   |
| <b>EL</b>                        | Elektrolumineszenz   |
| <b>f(L)</b>                      | Oszillatorstärke   |
| <b>FWHM</b>                      | Full Width Half Maximum  |
| <b>exp.</b>                      | experimentell  |
| <b>HF</b>                        | Hartree-Fock   |
| <b>HOMO</b>                      | höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)     |
| <b>Ir</b>                        | Iridium  |
| <b>Ir(thpy)<sub>3</sub></b>      | fac-Tris-[2-(2-thienyl)-pyridin]iridium                                    |
| <b>ISC</b>                       | Inter-System-Crossing  |
| <b>J[<math>\rho</math>]</b>      | Coulomb-Wechselwirkungen Elektron/Elektron                                 |
| <b>K[<math>\rho</math>]</b>      | Austauschwechselwirkungen  |
| <b>LUMO</b>                      | niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (lowest occupied molecular orbital) |
| <b><math>m_e</math></b>          | Ruhemasse des Elektrons  |
| <b>MC</b>                        | multiconfigurational   |
| <b>MCSCF</b>                     | multiconfigurational self-consistent field                                 |
| <b>MO</b>                        | Molekülorbital   |
| <b>MRCI</b>                      | Multireference Configuration Interaction                                   |
| <b>mwb</b>                       | multielektronen-fit Wood-Boring  |
| <b><math>\mu</math></b>          | Übergangsdipolmoment   |
| <b>N</b>                         | Anzahl der Elektronen  |
| <b>occ</b>                       | besetzt (occupied)   |
| <b>OLED</b>                      | Organische Leuchtdiode   |
| <b>Pt</b>                        | Platin   |
| <b>Pt(thpy)<sub>2</sub></b>      | Bis-[2-(2-thienyl)-pyridin]platin  |
| <b>S</b>                         | Singulett  |
| <b>SOCI</b>                      | second-order configuration interaction                                     |
| <b>T</b>                         | Triplett   |
| <b>theor.</b>                    | theoretisch berechnet  |
| <b>T[<math>p</math>]</b>         | kinetische Energie   |
| <b>UDFT</b>                      | unrestricted density funktional theory                                     |
| <b><math>\nu</math></b>          | Frequenz der elektronmagnetischen Strahlung                                |
| <b>vir</b>                       | unbesetzt (virtual)  |

# 1 Grundlagen

## 1.1 Platinkomplexe

Als Element der 10. Gruppe des Periodensystems (= Nickelgruppe) ist die bei Platin am häufigsten vorkommenden Oxidationszahl II. Demnach dominieren auch bei den Komplexen Pt(II)-Komplexe ( $5d^8$ -Konfiguration). Bevorzugt wird dabei die quadratisch-planare Koordination [2].

### 1.1.1 Bis-[2-(2-thienyl)-pyridin]platin

Der in dieser Arbeit betrachtete Komplex ist Bis-[2-(2-thienyl)-pyridin]platin  $Pt(thpy)_2$  (s. Abbildung 1).

Dabei ist der 2-(2-thienyl)pyridin-Ligand zum einen über eine kovalente Metall-Kohlenstoffbindung zum Platin gebunden. Zum anderen besteht eine koordinative Stickstoff-Platin-Bindung [3]. Bei  $Pt(thpy)_2$  handelt es sich um einen Neutralkomplex, in dem die Liganden in der deprotonierten Form vorliegen (s. Abbildung 2) und daher Platin die Oxidationszahl II trägt [4].

Der starke, labilisierende trans-Effekt des Pyridins führt zur Regioselektivität dieses Komplexes [3]. Ein Pyridin-Ring in trans-Stellung zu einem anderen Pyridin-Ring führt auf Grund dieses Effektes zu einem labileren Produkt als in trans-Stellung zum Thienyl-Ring. Daher bewirkt der trans-Effekt die Addition des zweiten Liganden in cis-Stellung und damit zum bevorzugten cis-Produkt.

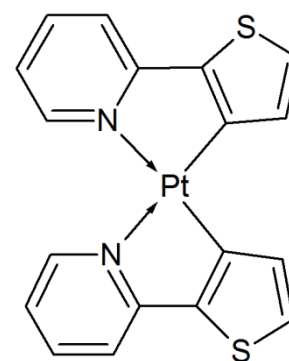


Abbildung 1:  $Pt(thpy)_2$

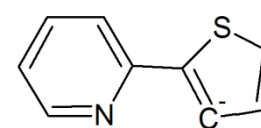


Abbildung 2: 2-(2-thienyl)-pyridin-Anion

## 1.2 Organische Leuchtdioden

Organische Leuchtdioden (OLEDs; engl. Organic Light Emitting Diodes) sind ein Konkurrenzprodukt der schon länger verwendeten anorganischen LEDs. Sie bestehen aus wenigen Nanometer-dünnen organischen Schichten [5].

Der große Vorteil der OLEDs ist, dass keine Filterung des Lichtes notwendig ist, sondern dass das farbige Licht auf direktem Weg erzeugt wird. Dadurch sind sie gegenüber ihren anorganischen Vorgängern tendenziell effizienter. Zudem zeigen sie gute Farbkontraste und aus allen Blickwinkeln keine Veränderung der Farbe. Ein weiterer Vorteil ist, dass sich durch Modifikationen in der chemischen Struktur die Farbe des emittierten Lichts leicht beeinflussen lässt [6].

Demnach zählen zu den Anwendungsgebieten Displays von beispielsweise Fernsehgeräten oder Handys und weiße OLEDs als Raumbelichtung, wobei ihnen gerade im Bereich der Beleuchtungstechnik ein hohes Potential zugeschrieben wird [5].

Auch wenn den OLEDs mit Recht ein hohes Potential zugeschrieben wird, gibt es Nachteile in ihrer Anwendung. Die Emittermoleküle sind gegenüber Wasser, Sauerstoff und UV-Licht sehr empfindlich. Insofern ist es notwendig, bei der Herstellung Schutzmechanismen einzubauen,

wodurch die Flexibilität der OLEDs leidet. Des Weiteren findet man bei OLEDs verschiedene Abnutzungserscheinungen bei der Anwendung wie beispielsweise optische Veränderungen. Ein entscheidender Faktor dabei ist, dass die Abnutzungserscheinung abhängig von der Farbe ist. Farben wie z.B. blau, die eine höheren Wellenzahl haben und damit einer höheren Energie entsprechen, benötigen für die Anregung mehr Energie, sodass sie früher Veränderungen zeigen als beispielsweise rote Komponenten.

### 1.2.1 Funktionsweise

Ein einschichtiger Aufbau veranschaulicht gut die auf Elektrolumineszenz (EL) basierende Funktionsweise der OLEDs.

Zwischen einer Anode(+) und einer Kathode(-) befindet sich die organische Schicht, die aus Emitter-Molekülen und einer Trägermatrix besteht. Diese hält die Emitter-Moleküle auf Distanz und verhindert somit Quenching-Prozesse zwischen den Emitter-Molekülen.

Um Quenching-Prozesse zwischen Emitter-Molekülen und Matrix zu verhindern, sollten zudem die Matrixmoleküle so gewählt werden, dass ihr niedrigster Triplettzustand deutlich höher als der des Emitters liegt. Laut Yersin und Finkenzeller entspricht dies einer Energiedifferenz von ca.  $3000\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $0,4\text{ eV}$  [7].

Durch ein angelegtes elektrisches Potential wird an der transparenten Anode (z.B. einer Indium-Zinn-Oxid-Anode [5]) das organische Material der Emitter-Schicht oxidiert. Dadurch entsteht ein Defekt-Elektron (= „Elektronen-Loch“). An der Kathode (z.B. aus Silber [5]) wird durch Reduktion ein Elektron injiziert

(s. Abbildung 3). Sowohl das Elektron als auch das Defekt-Elektron wandern im äußeren elektrischen Feld durch die Trägermatrix zur entsprechenden Gegenelektrode. Die Wanderung entspricht einem „Elektronen-Hopping“, in dem sich das Elektron von einem Molekül zum nächsten bewegt. Treffen Elektron und Defekt-Elektron aufeinander, rekombinieren sie durch Coulomb-Wechselwirkungen zu einem neutralen Exziton, das sich wie ein angeregter Zustand verhält.

Grundsätzlich kann die Bildung des angeregten Zustandes über

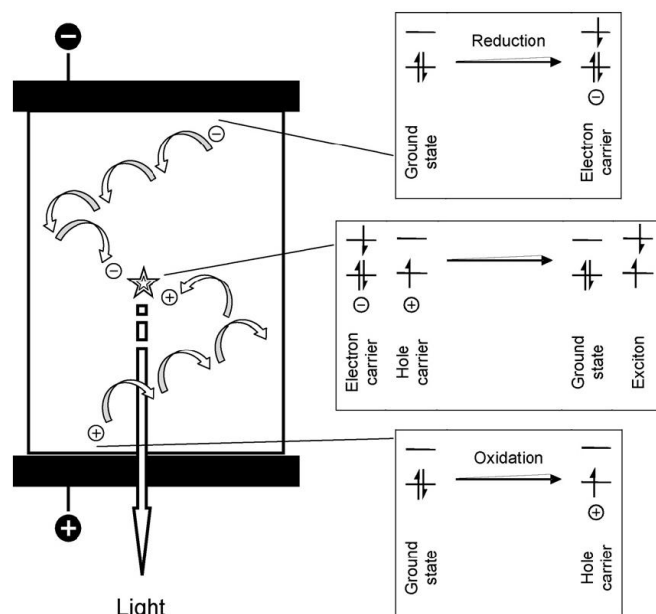


Abbildung 3: Funktionsweise einer einschichtigen OLED [3]

zwei verschiedene Wege erfolgen. Zum einen kann das Exziton in der Matrix entstehen und über Energietransfer auf das Emitter-Molekül übertragen werden (= indirekte Anregung). Zum anderen kann das Exziton auf direktem Weg im Emitter entstehen. Die letztgenannte, direkte Anregung ist dabei effizienter und daher in OLEDs wünschenswert [8].

Die Relaxation des angeregten Zustandes in den Grundzustand unter Emission eines Photons führt in einem strahlenden Prozess zur Lichtemission, welches an der transparenten Anode austreten kann. Die Wellenlänge des abgegebenen Photons und damit auch die Farbe des Lichtes hängen von vielen verschiedenen Faktoren, wie z.B. der Bindungsenergie, ab [6].

### 1.2.2 Singulett- und Triplet-Übergänge

Wie erwähnt, rekombinieren Defekt-Elektron und Elektron zu einem Exziton. Der dadurch entstehende angeregte Zustand kann sowohl ein Singulettzustand (wie in Abbildung 3) als auch ein Tripletzustand sein, weil sowohl das Elektronen-Loch als auch das Elektron einen Spin besitzt. Dadurch sind vier verschiedene Spinkombinationen möglich, die sich aus rein statistischen Gründen mit 1:3 auf Singulett- und Tripletzustände aufteilen (s. Abbildung 4).

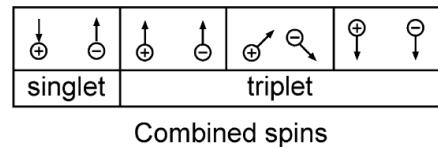
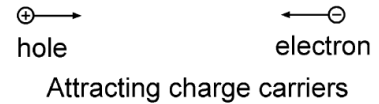
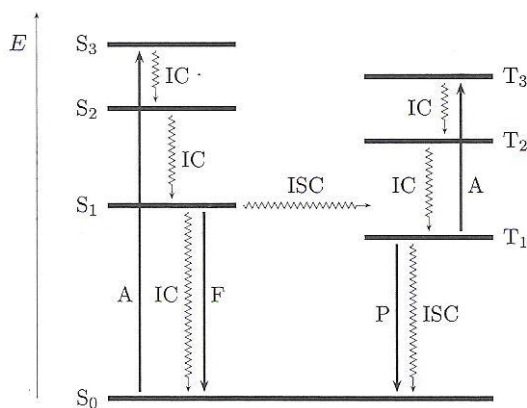


Abbildung 4: mögliche Spinkombinationen des Exzitons [9]

Demnach erfolgt die Lumineszenz entweder aus dem  $S_1$ -Zustand (Fluoreszenz) oder aus dem  $T_1$ -Zustand (Phosphoreszenz) in den Grundzustand  $S_0$ . Während die Fluoreszenz spin-erlaubt ist, handelt es sich bei der Phosphoreszenz auf Grund verschiedener Spinmultiplizität um einen spin-verbotenen Übergang.

Die verschiedenen, grundsätzlich möglichen Übergänge werden im Jablonski-Schema dargestellt (s. Abbildung 5). Die Darstellung beruht auf der nicht-relativistischen Betrachtungsweise. Darauf basierend gibt es keine Möglichkeit der Wechselwirkungen zwischen Singulett- und Tripletzuständen, sodass Inter-System-Crossing und Phosphoreszenz verboten sind.



| Übergang        | Spin-erlaubt  | Spin-verboten               |
|-----------------|---|-----------------------------|
| Strahlend       | Fluoreszenz (F)   | Phosphoreszenz (P)          |
| Nicht-strahlend | Anregung (A)<br>Interne Konversion (IC)<br>Schwingungsrelaxation (VR) | Inter-System-Crossing (ISC) |

Abbildung 5: Jablonski-Schema [10]

Bei den Übergängen finden gemäß Franck-Condon-Prinzip bevorzugt die Übergänge zwischen vibronischen Zuständen mit hohem Überlappungsintegral statt (= helle Übergänge) [11].

Das Maß für die Intensität und damit die Helligkeit eines Übergangs ist die Oszillatorstärke  $f(L)$ . Sie kann theoretisch über die folgende Gleichung berechnet werden [12]:

$$f(L) = \frac{8\pi^2 m_e v |\mu|^2}{3 h e^2} \quad (1)$$

Entscheidend für einen hellen Übergang ist gemäß dieser Gleichung das Übergangsdipolmoment  $\mu$ . Diese Tatsache berücksichtigt, dass für die Absorption und die Emission eines Photons eine Ladungsverschiebung zwischen den beteiligten Zuständen notwendig ist. Ist die Änderung der Elektronendichteverteilung groß, kann das Molekül besser mit der elektronmagnetischen Strahlung der Frequenz  $\nu$  wechselwirken und es kommt zur Absorption bzw. Emission.

### 1.2.3 Metallorganische Komplexe als OLEDs

Das Verhalten metallorganischer Komplexe kann über die oben genannte nicht-relativistische Näherung nicht passend beschrieben werden. Durch Spin-Bahn-Kopplung kommt es zu Wechselwirkungen von Singulett- und Triplettzuständen und zur Entstehung von Zuständen, die weder als Singulett noch als Triplett bezeichnet werden können. Dieses zu beobachtende Phänomen ist durch die relativistische quantenchemische Näherung, in der auch spin-abhängige Terme im Hamilton-Operator enthalten sind, besser beschrieben. Die relativistische Näherung erlaubt demzufolge auch Prozesse mit Änderung der Multiplizität, wie z.B. die Phosphoreszenz.

In metallorganischen Komplexen beobachtet man sehr häufig die Phosphoreszenz statt der Fluoreszenz, wie in rein organischen Emittern. Der Grund dafür ist, dass durch das schwere Zentralatom die Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufen wird und es zum sogenannten Triplet Harvesting kommt. Durch das Triplet Harvesting (= Population der niedrigsten Triplettzustände mit anschließender Phosphoreszenz) liegt die theoretische Quantenausbeute bei 100 % [7]. Im Vergleich zu den auf Fluoreszenz basierenden organischen Emittern mit 25 % theoretischer Quantenausbeute ist dies ein deutlicher Vorteil für die Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als OLEDs.

Betrachtet man isoliert die Komponenten der metallorganischen Komplexe, sind im Ligand  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und im Zentralatom  $d \rightarrow d^*$ -Übergänge zu erwarten. Im Komplex resultieren daraus die folgenden möglichen Anregungen: Ligand Centered (LC), Metal Centered (MC), Metall-Ligand Charge Transfer (MLCT) und Ligand-Metall Charge Transfer (LMCT) Anregungen [7]:

|                |                         |
|----------------|-------------------------|
| LC-Anregung:   | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| MC-Anregung:   | $d \rightarrow d^*$     |
| MLCT-Anregung: | $d \rightarrow \pi^*$   |
| LMCT-Anregung: | $\pi \rightarrow d^*$   |

### 1.2.3.1 Triplet Harvesting

Wie schon erwähnt, gehören die metallorganischen Komplexe zu den Triplett-Emittern, bei denen durch Triplet Harvesting die Effizienz der EL um das Vierfache gegenüber den reinen organischen Singulett-Emittern erhöht werden kann [9]. Wie auch bei den organischen Emittern erfolgt die Besetzung des  $S_1$ - und  $T_1$ -Niveaus bei den metallorganischen Komplexen im statistischen Verhältnis 1:3 (s. Abbildung 6). Der Unterschied und damit auch die Basis für die Phosphoreszenz ist, dass in den metallorganischen Komplexen durch die Spin-Bahn-Kopplung ein schnelles Inter-System-Crossing vom  $S_1$ - in den niedriger liegenden  $T_1$ -Zustand stattfindet. Eine starke Spin-Bahn-Kopplung und damit auch ein schnelles und bevorzugtes Inter-System-Crossing ist bei den Übergangsmetallen der 3. Gruppe zu finden (Re, Os, Ir, Pt) [7]. Durch den Prozess des Inter-System-Crossings und der damit verbundenen Population des  $T_1$ -Zustandes ist bei einer relativ großen Energiedifferenz von mehreren  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  [9] und dem daraus resultierenden energetisch bevorzugten  $T_1$ -Zustand keine Fluoreszenz ( $S_0 \leftarrow S_1$ ) mehr sichtbar. Das Inter-System-Crossing ermöglicht somit, dass auch die Exzitonen aus dem  $S_1$ -Zustand für die Phosphoreszenz genutzt werden können. Letztendlich führt das Triplet-Harvesting dazu, dass die Exzitonen im  $T_1$ -Zustand für die Emission, wie bei den organischen Emittern, nicht verloren gehen und durch Abgabe von Wärme strahlungslos relaxieren, sondern dass alle Exzitonen für die strahlende Phosphoreszenz genutzt werden können [9].

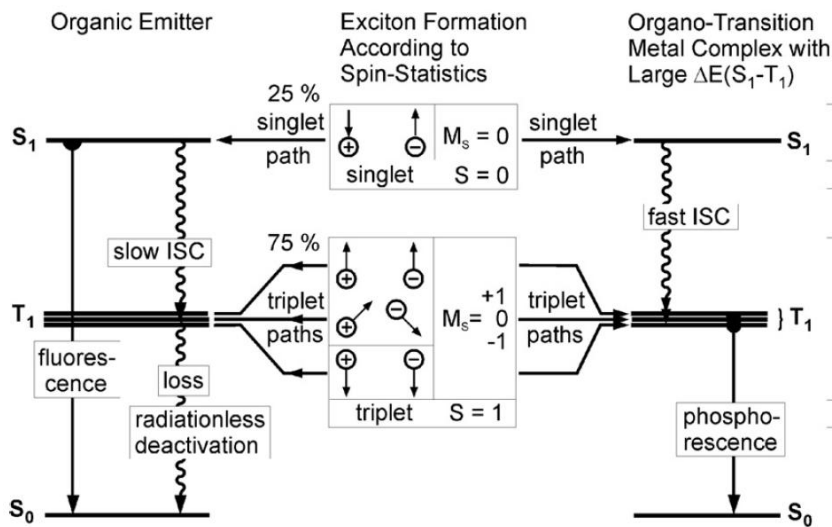


Abbildung 6: Vergleich von organischen Emittern (links) und Triplet Harvesting bei metallorganischen Komplexen (rechts) [9]

## 2 Methoden

### 2.1 Dichtefunktionaltheorie in Kombination mit Multireference Configuration Interaction

#### 2.1.1 Dichtefunktionaltheorie

Das Grundprinzip der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist die Beschreibung der Grundzustandsenergie über die Elektronendichte. Dabei wird, basierend auf dem Hohenberg-Kohn-Theorem [13], die Grundzustandsenergie über das Dichtefunktional  $E[\rho]$  mit der Elektronendichte verknüpft. Das Integral über den gesamten Raum entspricht der Anzahl der Elektronen  $N$ :

$$N = \int \rho(r) dr \quad (2)$$

Aus diesem Ansatz resultiert die Abhängigkeit der Elektronendichte von drei Koordinaten, was im Vergleich zu wellenfunktionsbasierten Methoden, die mit  $3N$  skalieren, ein großer Vorteil ist.

Problematisch ist allerdings die Tatsache, dass es kein exaktes Funktional für die Elektronendichte gibt, sondern diese nur näherungsweise bestimmt werden kann. Dafür wird das Gesamtfunktional  $E[\rho]$  in Einzelenergien zerlegt:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + K[\rho] \quad (3)$$

Die klassischen Ausdrücke für die Kern/Elektron-, und Elektron/Elektronwechselwirkungen sind exakt berechenbar, wohingegen die kinetische Energie  $T[\rho]$  und die Austauschwechselwirkungen  $K[\rho]$  klassisch nicht darstellbar sind.

Ein Ansatz zur Beschreibung dieser beiden kritischen Terme bietet der Kohn-Sham-Formalismus. Ähnlich zur Störungstheorie wird bei diesem Formalismus die Energie in einen exakt berechenbaren Term und in einen Störungsterm aufgeteilt. Bei der kinetischen Energie ist der exakt berechenbare Term die kinetische Energie ohne Wechselwirkungen  $T_0[\rho]$ . Als Korrekturterm der kinetischen Energie kommen die Wechselwirkungen der kinetischen Energie zweier Teilchen hinzu. Die Existenz der Korrekturterme ermöglicht zudem die Hinzunahme der dynamischen Elektronenkorrelation, die über die Elektronendichte nicht beschrieben ist.

Werden diese Terme und zusätzlich Terme zu den Austauschwechselwirkungen zusammengefügt, so erhält man das Kohn-Sham-Austausch-Korrelationsfunktional  $E_{xc}[\rho]$ . Daraus folgt das modifizierte Dichtefunktional, das Kohn-Sham-Dichtefunktional:

$$E_{Kohn-Sham}[\rho] = T_0[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4)$$

Entscheidend für den Erfolg der auf der DFT basierenden Rechnungen ist, dass passende Austausch-Korrelationsfunktionale gefunden werden.

Trotz der Praktikabilität und der Zuverlässigkeit der Ergebnisse bei der Verwendung der DFT, gibt es einen Nachteil, den es zu eliminieren gilt - die Dichtefunktionaltheorie berücksichtigt nicht die statische Elektronenkorrelation. Diese kann mit Hilfe der Multireference Configuration Interaction-Methode in die Berechnungen miteinfließen.

### 2.1.2 Multireference Configuration Interaction

Die Multireference Configuration Interaction-Methode (MRCI) zeigt einen ähnlichen Ansatz wie die Configuration Interaction-Methode (CI), sodass letztere zunächst genauer betrachtet wird.

Bei der CI wird für den Einbezug der Elektronenkorrelationen, welche die Differenz zwischen HF-Limit und wahrer Energie beschreibt, die gesuchte Vielelektronen-Wellenfunktion  $\psi(N)$  als Linearkombination verschiedener Anregungen dargestellt. Als Referenzfunktion dient die HF-Wellenfunktion, wobei  $\psi_0$  die HF-Grundzustandswellenfunktion ist.

$$\psi(1, \dots, N) = c_0 \psi_0 + \sum_i^{\text{occ. vir.}} \sum_r c_i^r \psi_i^r + \sum_{i < r}^{\text{occ. vir.}} \sum_{r < s} c_{ij}^{rs} \psi_{ij}^{rs} + \dots \quad (5)$$

Werden alle Determinanten jeglicher Anregung bei der CI-Methode berücksichtigt, so spricht man von Full-CI. Trotz der Exaktheit dieser Methode wird sie in der Praxis nahezu nie verwendet. Der Grund dafür ist, dass der Rechenaufwand (mit Ausnahme bei sehr kleinen Molekülen und kleinen Basissätzen) nicht geleistet werden kann, weil die Anzahl der CSF mit  $B^N$  steigt. Demnach ist es praktikabler, sich auf den Einbezug von Anregungen mit hohem Einfluss auf die Wellenfunktion zu beschränken. Dieser Ansatz findet beispielsweise in der CI Singles and Doubles-Methode (CI-SD) seine Anwendung, bei der Einfach- und Doppelanregungen berücksichtigt werden [14]. Grundsätzlich gilt hier aber auch, dass mit steigender Anzahl der Determinanten die Genauigkeit der Rechnung steigt.

Die Vorgehensweise bei der MRCI ist vergleichbar mit der der CI. Auch hierbei wird die gesuchte Vielelektronen-Wellenfunktion  $\psi(N)$  über eine Linearkombination verschiedener Anregungen dargestellt (s. Gleichung 5). Der Unterschied besteht in der Verwendung von Multikonfigurations-Wellenfunktionen (MC-Wellenfunktionen) wie z.B. der MCSCF-Wellenfunktionen anstatt der HF-Wellenfunktionen als Referenzfunktionen. Dabei ist die MC-Wellenfunktion selbst eine Linearkombination verschiedener CSFs. Bei der MRCI wird dann mit solchen MC-Wellenfunktionen eine CI-Rechnung durchgeführt.

### 2.1.3 DFT/MRCI

Die Kombination der DFT mit der MRCI ermöglicht daher, auch angeregte Zustände größerer Systeme, wie beispielsweise die der Übergangsmetallkomplexe, zu berechnen. Die dynamische Elektronenkorrelation wird dabei im Rahmen der DFT und die dort nicht enthaltene statische Elektronenkonfiguration über die MRCI beschrieben [15]. Eine Doppelzählung der dynamischen Elektronenkorrelation wird über die Parametrisierung der Hamilton-Matrix verhindert. Wie Grimme und Waletzke anmerken, zeigt sich die Stärke dieser Methode im geringen Fehler der relativen Energien, welcher in den meisten Fällen unter 0,2 eV liegt. Damit liegt er im Bereich fortschrittlicher ab-initio-Methoden, wie beispielsweise CASPT2 [16].

## 2.2 Details der quantenchemischen Berechnungen

### 2.2.1 Verwendeter Basissatz

Als Basissatz wurde bei den Berechnungen der def-SV(P)-Basissatz verwendet. Es handelt sich dabei um ein Split Valence Basissatz mit Polarisation. Bei den Split Valence Basissätzen werden die (inneren) Rumpfelektronen durch die Minimalbasis beschrieben, während die (äußeren) Valenzelektronen mit Hilfe einer erweiterten Basis beschrieben werden. Erweitert wird der Split Valence Basissatz durch Polarisationsfunktionen P (= Funktionen höherem Drehimpuls) für alle Atome mit Ausnahme des Wasserstoffs.

Der def-SV(P)-Basissatz ist für die quantenchemische Betrachtung von Pt(thpy)<sub>2</sub> ausreichend [17] [18].

### 2.2.2 Verwendetes effektives Rumpfpotential

Für Platin wurde zudem ein effektives Rumpfpotential ECP hinzugefügt. Dabei werden nur die Valenzelektronen explizit in die Rechnung einbezogen. Das ECP berücksichtigt sowohl die Wechselwirkungen der Rumpfelektronen untereinander und die Wechselwirkungen mit den Valenzelektronen als auch relativistische Effekte, die gerade bei schweren Übergangsmetallen von Bedeutung sind. Die Verwendung des ECPs hat neben der Berücksichtigung relativistischer Effekte den Vorteil, dass sich der Rechenaufwand reduziert.

Das in diesen Rechnungen verwendete ECP ist das quasirelativistische ecp-60-mwb (=multielektronen-fit Wood-Boring Potential) [19], in dem die Elektronen in den 5s-, 5p-, 5d- und 6s-Schalen als Valenzelektronen behandelt werden.

### 2.2.3 Verwendete Funktionale

#### 2.2.3.1 PBE0

PBE0 gehört zu den parameterfreien Hybridfunktionalen. Die Austausch-Korrelations-Energie wird dabei wie folgt definiert [20]:

$$E_{xc} = \frac{1}{4}E_x(HF) + \frac{3}{4}E_x(PBE) + E_c(mPW91) \quad (6)$$

Zur Beschreibung der Austauschenergie werden Anteile des exakt berechenbaren Hartree-Fock-Austauschterms  $E_x(HF)$  mit dem von Perdew, Burke und Ernzerhof eingeführten PBE-Funktional  $E_x(PBE)$  im Verhältnis 1:3 kombiniert. Die Korrelationsenergie  $E_c$  wird durch ein modifiziertes Perdew-Wang Korrelationsfunktional  $E_c(mPW91)$  berücksichtigt [21].

#### 2.2.3.2 BH-LYP

Auch das BH-LYP-Funktional zählt zu den Hybridfunktionalen. Die Austauschwechselwirkungen werden dabei zu gleichen Teilen über den exakten Hartree-Fock-Austauschterm  $E_x(HF)$  und das Becke-Funktional  $E_x(B88)$  dargestellt (= Becke-Half and Half-

Austauschterm). Hinzu kommt das LYP-Korrelationsfunktional  $E_c(\text{LYP})$ . Daraus resultiert die folgende Austausch-Korrelations-Energie  $E_{xc}$  [20]:

$$E_{xc} = \frac{1}{2}E_x(\text{HF}) + \frac{1}{2}E_x(\text{B88}) + E_c(\text{LYP}) \quad (7)$$

## 2.2.4 Verwendete Software

Alle Geometrieoptimierungen wurden mit TURBOMOLE 6.3 durchgeführt [22]. Für die Schwingungsanalyse wurde das AOFORCE-Modul von TURBOMOLE verwendet. TURBOMOLE wurden in Kombination mit dem MRCI-Programm auch bei der Berechnung der Anregungen der optimierten Geometrien genutzt [15].

Die spektroskopischen Daten wie die Oszillatorstärke wurden mit PROPER berechnet [23].

## 2.2.5 Durchführung

### 2.2.5.1 Geometrieoptimierung

Die Geometrie von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  wurde mit DFT unter Verwendung des PBE0-Funktional, des ecp-60-mwbs für Pt und des def-SV(P)-Basissatzes berechnet. Das verwendete Konvergenzkriterium ist scfconv 6. Für die Singulett-Geometrie wurde die DFT angewandt, während für die Triplett-Geometrien UDFT verwendet wurde. Zur Charakterisierung der gefundenen stationären Punkte als Minimum und damit zur Charakterisierung der Geometrien als Gleichgewichtsanordnungen der Kerne wurde eine Schwingungsanalyse durchgeführt.

### 2.2.5.2 DFT/MRCI-Rechnungen

Die DFT/MRCI-Rechnungen wurden mit dem BH-LYP-Funktional unter Verwendung des def-SV(P)-Basissatzes mit dem ecp-60-mwb für Pt durchgeführt. Zusätzlich wurden die untersten 34 Orbitale (= 68 Rumpfelektronen) eingefroren (s. Abbildung 7). Dies entspricht jeweils den ersten 17 Orbitalen der A- und B-Symmetrie.

Das Einfrieren des 5s-Orbitals und der 5p-Orbitale (= Semi Core) ist damit zu begründen, dass diese Orbitale im ECP vom Basissatz nicht gut beschrieben sind. Sie bewirken, dass das 6s-Orbital und die 6p-Orbitale einen Knoten haben und die räumlich benachbarten 5d-Elektronen eine angemessene, nicht lokale Austauschwechselwirkung mit den 5s- und den 5p-Elektronen erfahren.

|                 |         |
|-----------------|---------|
| Orbitale 1-2:   | 1s (S)  |
| Orbitale 3-4:   | 1s (N)  |
| Orbitale 5-22:  | 1s (C)  |
| Orbitale 23-24: | 2s (S)  |
| Orbitale 25-30: | 2p (S)  |
| Orbital 31:     | 5s (Pt) |
| Orbitale 32-34: | 5p (Pt) |

**Abbildung 7: eingefrorene besetzte Orbitale**

Vom Anti-Core wurden die 55 obersten Orbitale eingefroren. Dies entspricht den Orbitalen 157-185 mit A-Symmetrie und 155-180 mit B-Symmetrie.

Bei der DFT/MRCI-Rechnung fanden zwei Durchläufe statt. Im ersten wurde ein Selektionsschwellwert von 0,8 und im darauf aufbauenden zweiten ein Schwellwert von 1,0 verwendet. Die Rechnungen wurden mit 40 angeregten Wurzeln durchgeführt.

## 3 Auswertung und Diskussion

### 3.1 Singulett-Geometrie

#### 3.1.1 Geometrieoptimierung

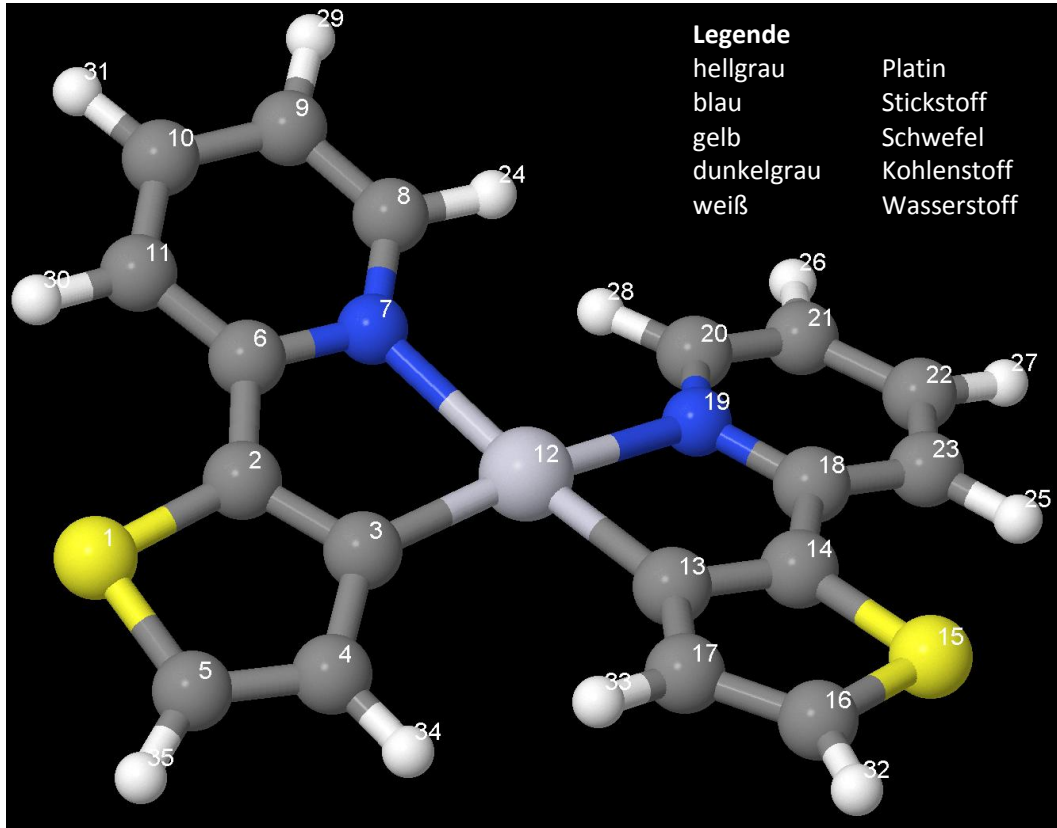


Abbildung 8: Singulett-Geometrie von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$

Bei der optimierten Singulett-Geometrie liegen die beiden 2-(2-thienyl)-pyridin-Liganden zueinander gedreht (s. Abbildung A 1). Der Betrag der Diederwinkel zwischen den beiden Liganden beläuft sich für  $\text{C}(8)\text{-N}(7)\text{-Pt}(12)\text{-N}(19)$  auf  $19,0^\circ$  und für  $\text{C}(17)\text{-C}(13)\text{-Pt}(12)\text{-C}(3)$  auf  $17,1^\circ$ . Der Grund dafür, dass die Liganden nicht in einer Ebene liegen, sind die Wechselwirkungen der sich gegenüberliegenden Wasserstoffatome  $\text{H}(24)$  und  $\text{H}(28)$  bzw.  $\text{H}(33)$  und  $\text{H}(34)$  [24]. Die Liganden selbst weisen eine leicht konvexe Struktur auf.

$\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der Singulett-Geometrie hat eine  $\text{C}_2$ -Drehachse durch das Pt-Atom. Durch die versetzte Lage der Liganden besitzt das Molekül keine Spiegelebene, sodass der Singulett-Grundzustand der  $\text{C}_2$ -Punktgruppe zuzuordnen ist. Zu diesem Ergebnis kamen auch Matsushita et al. [25].

### 3 Auswertung und Diskussion

Die theoretische Singulett-Geometrie wurde an Hand von Bindungslängen und Bindungswinkeln mit experimentellen Daten aus einer Kristallstrukturanalyse [26] verglichen (s. Tabelle 1 und 2).

Insgesamt zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den experimentellen Bindungslängen und Bindungswinkeln. Kleinere Unterschiede sind auf die unterschiedliche Umgebung der Moleküle zurückzuführen. Während die theoretische Geometrieoptimierung im Vakuum durchgeführt wurde, entstammen die experimentellen Daten einer Kristallstrukturanalyse, sodass es zu geringen Abweichungen kommt.

**Tabelle 1: Vergleich der Bindungslängen (experimentell – theoretisch)**

(Ausschnitt aus Tabelle B 1)

| Bindung      | theor. Länge [Å] | exp. Länge [Å] [26] |
|--------------|------------------|---------------------|
| Pt(12)-N(19) | 2,20             | 2,161               |
| Pt(12)-C(3)  | 1,99             | 1,986               |
| S(1)-C(2)    | 1,73             | 1,708               |
| S(1)-C(5)    | 1,72             | 1,713               |
| N(7)-C(6)    | 1,36             | 1,362               |
| N(7)-C(8)    | 1,33             | 1,341               |

Die deutlichsten Abweichungen sind bei den beiden Bindungswinkeln N(7)-Pt(12)-C(13) und N(19)-Pt(12)-C(3) zu finden, welche die Neigung im Raum beschreiben (s. Abbildung A 2). Die Winkelabweichungen betragen 7,8° für N(7)-Pt(12)-C(13) bzw. 7,0° für N(19)-Pt(12)-C(3). Auch diese Abweichungen sind mit der unterschiedlichen Umgebung der Moleküle im Experiment und in der quantenchemischen Berechnung zu begründen: Im Vakuum zeigt sich die eigentliche Grundstruktur des einzelnen, separierten Moleküls. In der experimentellen Kristallstrukturanalyse werden dagegen Moleküle betrachtet, die in Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen stehen. Durch die dichte Packung im Kristall weist Pt(thpy)<sub>2</sub> eine leicht planarere Struktur auf als im Vakuum, was sich auch bei den beiden genannten Bindungswinkeln widerspiegelt.

**Tabelle 2: Vergleich der Bindungswinkel (experimentell – theoretisch)**

(Ausschnitt aus Tabelle B 2)

| Winkel            | theor. Winkel [°] | exp. Winkel [°] [26] |
|-------------------|-------------------|----------------------|
| N(7)-Pt(12)-N(19) | 103,5             | 103,3                |
| N(7)-Pt(12)-C(3)  | 79,3              | 79,1                 |
| N(7)-Pt(12)-C(13) | 169,5             | 177,3                |
| N(19)-Pt(12)-C(3) | 169,5             | 176,5                |
| C(3)-Pt(12)-C(13) | 99,8              | 98,2                 |
| C(2)-S(1)-C(5)    | 90,4              | 89,7                 |
| Pt(12)-N(7)-C(6)  | 112,6             | 113,0                |
| C(6)-N(7)-C(8)    | 119,0             | 116,9                |
| N(7)-C(6)-C(2)    | 113,4             | 112,9                |
| N(7)-C(8)-C(9)    | 123,4             | 123,1                |
| Pt(12)-C(3)-C(2)  | 114,4             | 115,3                |
| S(1)-C(2)-C(6)    | 126,2             | 125,5                |
| S(1)-C(5)-C(4)    | 112,7             | 112,6                |

## 3.1.2 Molekülorbitale

Die durchgeführte DFT/MRCI-Rechnung mit Singulett-Geometrie ergibt unter Berücksichtigung der MOs von HOMO-5 bis LUMO+5 das folgende MO-Diagramm (s. Abbildung 9) mit einer Energiedifferenz von 5,50 eV zwischen HOMO (-6,43 eV) und LUMO (-0,93 eV). Für die genauere Betrachtung der MOs siehe Abbildung A 6 – A 11.

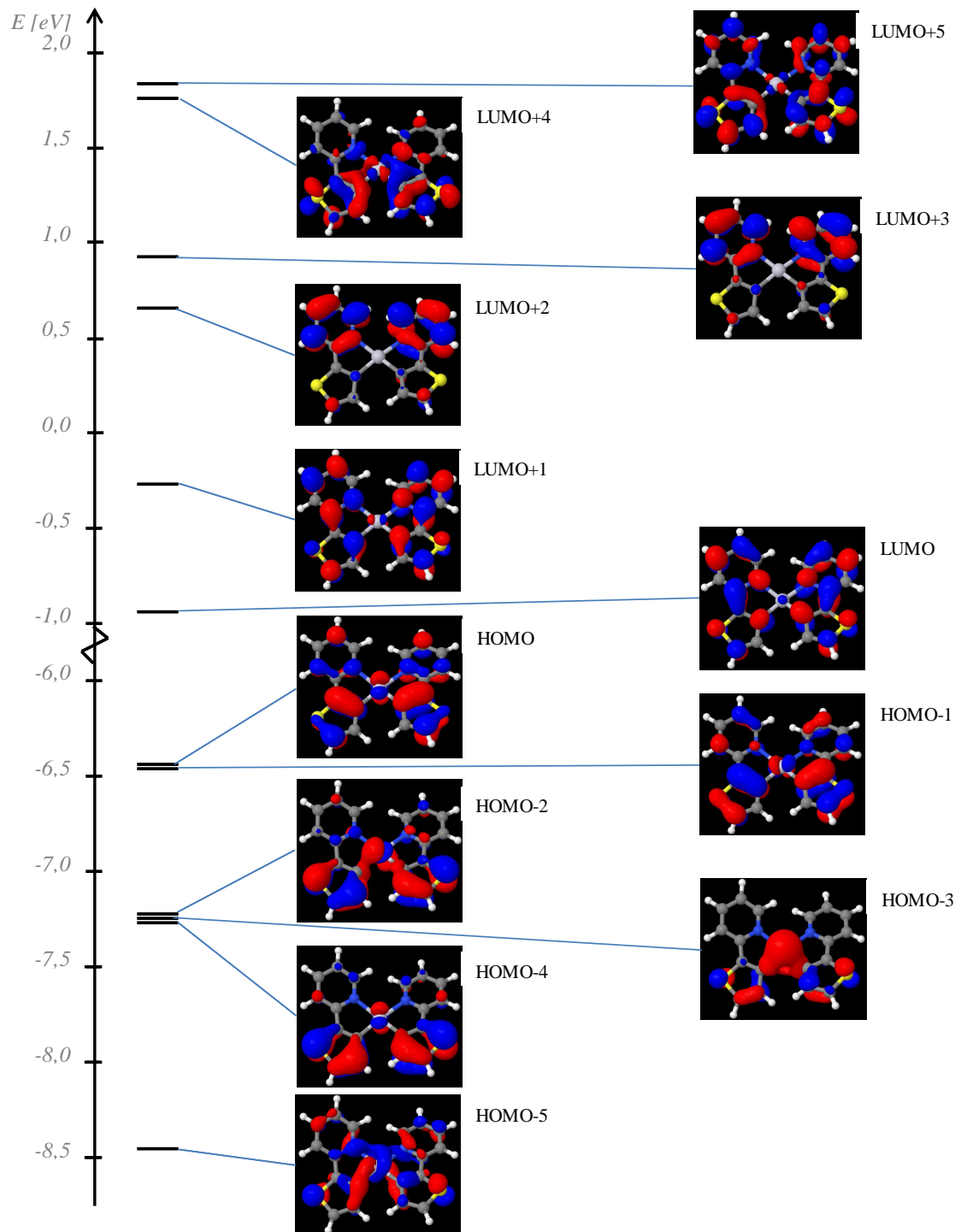


Abbildung 9: MO-Diagramm von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der Singulett-Geometrie

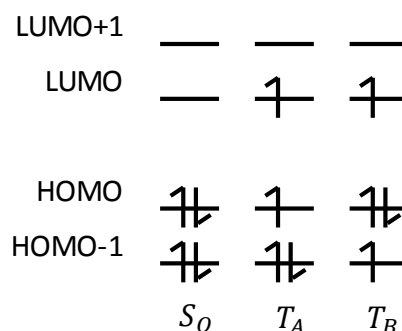
Zu erkennen sind bei allen MOs die besetzten  $\pi$ -Orbitale bzw. die unbesetzten  $\pi^*$ -Orbitale an den Liganden und die besetzten d- bzw. die unbesetzten d\*-Orbitale des Pts mit unterschiedlicher Ausprägung (s. Abbildung 9).

In allen betrachteten, besetzten MOs verteilt sich die Elektronendichte auf das Zentralatom und die Liganden. Am Platin handelt es sich dabei um  $d_{z^2}$ - (HOMO-2 und HOMO-3),  $d_{xz}$ - (HOMO-1 und HOMO-5) und  $d_{yz}$ -Orbitale (HOMO und HOMO-4). Während in HOMO, HOMO-1 und HOMO-5 die Elektronendichte gleichmäßig über die Liganden verteilt ist, ist in HOMO-2, HOMO-3, HOMO-4 eine vermehrte Allokation der Elektronendichten am Thienyl zu finden.

Betrachtet man die unbesetzten Orbitale so fällt auf, dass die Elektronendichte zum größten Teil auf den Liganden und nicht am Platin lokalisiert ist. Lediglich im LUMO ( $d_{z^2}$ -Orbital), LUMO+1 ( $d_{xz}$ -Orbital) und im LUMO+4 und LUMO+5 ( $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale) ist am Zentralatom ein wenig Elektronendichte zu finden. Auffällig bei den niedrigerenergetischen, unbesetzten Orbitalen ist vor allem, dass bei LUMO+2- und LUMO+3-Orbitalen die Elektronendichte bezogen auf die Liganden deutlich zum Pyridin verschoben ist. In den anderen vier in Abbildung 9 dargestellten, unbesetzten Orbitalen ist die Elektronendichte auf den Liganden tendenziell gleichmäßig verteilt.

### 3.1.2.1 Vorhersage der Geometrieänderung vom Singulett zum Triplett

Die Veränderung der Elektronenverteilung zwischen HOMO-1, HOMO (s. Abbildung A 8) und LUMO (s. Abbildung A 9) gibt Hinweise auf die Geometrieänderung der beiden niedrigliegenden Triplettzustände im Vergleich zum Singulettzustand. Daher lassen sich durch die unterschiedliche Besetzung der Orbitale (s. Abbildung 10) bei einfacher Anregung die in Kapitel 3.2.1 dargestellten Geometrieänderungen wie folgt erklären:



**Abbildung 10: Besetzungsschema im  $S_0$ ,  $T_A$ - und  $T_B$ -Zustand**

Im Vergleich zu HOMO und zu HOMO-1 nimmt die Elektronendichte im LUMO zwischen C(2)-C(3) und C(13)-C(14) ab. Verbunden ist diese Veränderung der Elektronendichte mit der Änderung des Charakters von bindend zu antibindend, sodass die entsprechenden Bindungen in der Triplett-Geometrie länger als in der Singulett-Geometrie sein müssen. Eine analoge Veränderung der Elektronendichte und damit auch die Verlängerung der Bindungslängen in den dargestellten Triplett-Geometrien findet sich zwischen S(1)-C(5) und S(15)-C(16).

Das entgegengesetzte Phänomen, die Verkürzung der Bindung in der Triplett-Geometrie gegenüber der in der Singulett-Geometrie, findet sich zwischen C(2)-C(6) und C(14)-C(18). Dort führt die Besetzung des LUMOs zur Stärkung des bindenden Charakters zwischen den jeweils beteiligten Atomen und damit zu, im Vergleich, kürzeren Bindungen. Eine weitere Verlängerung der Bindung ist zwischen N(7)-C(6) und N(19)-C(18) zu erwarten. Der Wechsel von nicht-bindend (HOMO-1) bzw. von leicht bindend (HOMO) zu antibindend (LUMO) hat

### 3 Auswertung und Diskussion

eine Bindungsdehnung zur Folge, wobei der Unterschied zwischen antibindend und bindend und damit die Veränderung zum  $T_A$ -Zustand größer ist.

Die Bindungen der Liganden zum Platin sind von besonderer Bedeutung. Betrachtet man den  $T_A$ -Zustand, so fällt auf, dass der antibindende Charakter an der Pt(12)-N(7)- bzw. Pt(12)-N(19)-Bindung und auch an der Pt(12)-C(3)- bzw. Pt(12)-C(13)-Bindung abnimmt. Während für die Elektronendichte an den entsprechenden Kohlenstoff- und Stickstoffatomen im LUMO eine recht gleichmäßig Verteilung vorzufinden ist, ist die Elektronendichte im HOMO an den Kohlenstoffatomen stärker delokalisiert, sodass sich der Einfluss des d-Orbitals abschwächt. Daher verkürzt sich die Bindungslänge im  $T_A$ -Zustand zwischen Platin und Stickstoff stärker als zwischen Platin und Kohlenstoff. Der  $T_B$ -Zustand verhält sich ähnlich. Allerdings befindet sich an C(3) und C(13) im HOMO-1 eine hohe Elektronendichte, während an den Stickstoffatomen die Elektronendichte fast vollständig verschwunden ist. Demnach ist im  $T_B$ -Zustand der Effekt der Längenänderung der Pt-C-Bindungen größer als der zwischen den Pt-N-Bindungen.

## 3.2 Triplett-Geometrie

### 3.2.1 Geometrieoptimierung

In der Triplett-Geometrie sind die beiden energetisch niedrigsten Zustände optimiert worden. Es handelt sich dabei um jene, in denen das LUMO einfach besetzt ist. Die Anregung erfolgt aus dem HOMO (=  $T_A$ ) bzw. aus dem HOMO-1 (=  $T_B$ ) (s. Abbildung 10).

Gemäß der DFT/MRCI-Energie ist der Triplettzustand in A-Symmetrie der energetisch niedrigere und somit der  $T_1$ -Zustand. Eine um 0,03 eV höhere Energie besitzt der  $T_B$ -Zustand (=  $T_2$ -Zustand).

Im Vergleich zum Grundzustand  $S_0$  zeigen die beiden Triplettzustände eine ähnliche Geometrieänderung (s. Tabelle 3).

Eine verhältnismäßig große Änderung der Bindungslängen ist bei den Bindungen zum Pt zu finden. Die Verkürzung der Bindungen führt dazu, dass die Liganden im Triplettzustand näher an das Zentralatom heranrücken. Dem gegenüber weiten sich die Liganden

**Tabelle 3: Vergleich der Bindungslängen (Triplett – Singulett)**  
(Ausschnitt aus Tabelle B 3)

| Bindung                     | theor. $T_B$ -<br>Bindungslänge<br>[Å] | theor. $T_B$ -<br>Bindungslänge<br>[Å] | theor. $S_0$ -<br>Bindungslänge<br>[Å] |
|-----------------------------|--|--|--|
| Pt(12)-N(7)<br>Pt(12)-N(19) | 2,13                                   | 2,18                                   | 2,20                                   |
| Pt(12)-C(3)<br>Pt(12)-C(13) | 1,97                                   | 1,96                                   | 1,99                                   |
| S(1)-C(5)<br>S(15)-C(16)    | 1,74                                   | 1,74                                   | 1,72                                   |
| N(7)-C(6)<br>N(19)-C(18)    | 1,39                                   | 1,38                                   | 1,36                                   |
| C(2)-C(3)<br>C(13)-C(14)    | 1,42                                   | 1,43                                   | 1,39                                   |
| C(2)-C(6)<br>C(14)-C(18)    | 1,41                                   | 1,42                                   | 1,44                                   |

selbst im  $T_1$ - und  $T_2$ -Zustand aus. Auffällig dabei sind vor allem die deutlichen Verlängerungen der Bindungen in Nachbarschaft zu den Pt-Bindungen und die Verlängerung der S(1)-C(5)- bzw. S(15)-C(16)-Bindung. Neben der tendenziellen Ausweitung der Ringe vergrößert sich auch deren Abstand, was sich in Verlängerung der Brückenkopfbindungen C(2)-C(6) und C(14)-C(18) widerspiegelt. Die zu beobachtenden Bindungslängenänderungen entsprechen den Erwartungen gemäß Kapitel 3.1.2.1.

Die Änderungen der Winkel zwischen den beiden energetisch niedrigsten Triplett-Zuständen und dem Singulett-Grundzustand sind nicht relevant. Mit einem maximalen Unterschied von  $3,1^\circ$  zwischen N(7)-Pt(12)-C(13) bzw. N(19)-Pt(12)-C(3) resultieren die Winkeländerungen aus der Anpassung an die veränderten Bindungslängen (s. Tabelle B 4). Entsprechendes gilt für die Diederwinkel (s. Tabelle B 5).

#### 3.2.2 Molekülorbitale

##### 3.2.2.1 T<sub>A</sub>-Zustand

Die DFT/MRCI-Rechnung in der Geometrie des T<sub>A</sub>-Zustandes ergibt ein mit der Singulett-Geometrie vergleichbares Bild. Die Energieniveaus in Singulett- und T<sub>A</sub>-Geometrie stimmen in ihrer energetischen Reihenfolge vollständig überein. Die exakte Energie weicht im Vergleich der beiden Geometrien leicht ab, wobei die Energiedifferenz zwischen HOMO (-6,27 eV) und LUMO (-1,15 eV) in der T<sub>A</sub>-Geometrie 5,12 eV beträgt. Das MO-Diagramm dieses Zustandes ist mit dem in der Singulett-Geometrie vergleichbar (s. Abbildung 9). Für die genauere Betrachtung der MOs siehe Abbildung A 22 – A 28.

Im Vergleich zu den MOs der Singulett-Geometrie weisen die Elektronendichteverteilungen in der T<sub>A</sub>-Geometrie bis auf eine Ausnahme nahezu keine Unterschiede auf. Minimale Änderungen der Struktur sind in der räumlichen Ausdehnung der Orbitale zu erkennen. Die Ausnahme bildet das HOMO-4, das in seiner Struktur bis auf die Vorzeichen eher dem HOMO-6 ähnelt.

##### 3.2.2.2 T<sub>B</sub>-Zustand

Wichtig für den Vergleich zwischen der Singulett-, der T<sub>A</sub>- und T<sub>B</sub>-Geometrie ist zunächst einmal die Tatsache, dass sich die energetische Reihenfolge der MOs zum T<sub>B</sub>-Zustand ändert. Konkret betrifft das die MOs HOMO-8 und HOMO-9, HOMO und HOMO-1 bzw. LUMO+2 und LUMO+3, welche jeweils die Reihenfolge tauschen. Um eine konsistente Benennung der MOs über alle Geometrien zu gewährleisten, bezieht sich auch bei dem T<sub>B</sub>-Zustand die Nomenklatur auf die energetische Abfolge im Singulett-Grundzustand, auch wenn Orbitale ihre energetische Reihenfolge getauscht haben.

Die MOs in der T<sub>B</sub>-Geometrie sind mit denen der vorausgehenden Geometrien vergleichbar. Damit entspricht das MO-Diagramm des T<sub>B</sub>-Zustandes näherungsweise auch dem in der Singulett-Geometrie (s. Abbildung 9), wobei die Energiedifferenz zwischen HOMO-1 (-6,30 eV) und LUMO (-1,07 eV) in der T<sub>B</sub>-Geometrie 5,23 eV beträgt. Für die genauere Betrachtung der MOs siehe Abbildung A 35 – A 41.

Im Vergleich zu den MOs der Singulett- und der T<sub>A</sub>-Geometrie weisen die Elektronendichteverteilungen der T<sub>B</sub>-Geometrie nahezu keine Unterschiede auf. Allerdings fällt auf, dass trotz des geringen Unterschiedes tendenziell die MOs des T<sub>A</sub>-Zustandes denen des Singulettzustand ähnlicher sind als die des T<sub>B</sub>-Zustandes (s. beispielsweise HOMO-3 Abbildung A 7 vs. A 23 vs. A 36). Allerdings resultieren auch in der T<sub>B</sub>-Geometrie geringe Unterschiede, wie z.B. in Bezug auf das HOMO-3, aus Änderungen der räumliche Ausdehnung der Elektronendichte an den einzelnen Zentren, wobei die Gestalt der Orbitale unverändert bleibt. Beim Vergleich der LUMO+9-Orbitale fällt auf, dass es bei gleichbleibender Struktur zu einem Vorzeichenwechsel kommt.

### 3.3 Anregungen und Übergänge

#### 3.3.1 Singulett-Geometrie

Die durchgeführte DFT/MRCI-Rechnung in Singulett-Geometrie und mit 40 angeregten Wurzeln zeigt Anregungen im Bereich von HOMO-10 bis LUMO+9 (s. Abbildung A 3 – A 13). Als Auswahlkriterium für die einzelnen Konfigurationen wird hier und in den folgenden Tabellen ein Beitrag zur Wellenfunktion von  $|c|^2 \geq 0,1$  herangezogen.

Eine Auswahl besonders heller Übergänge ( $f(L) \geq 0,1$ ) ist unter anderem in Tabelle 4 dargestellt. Die Charakterisierung dieser Übergänge (s. Kapitel 1.2.3) anhand der MOs erweist sich als nicht eindeutig, da sowohl die d-Orbitale des Zentralatoms als auch die  $\pi$ -Orbitale des Liganden involviert sind. Insofern handelt es sich bei den hellen Übergängen um gemischte Übergänge mit MLCT- und LC-Charakter. Auffällig sind unter diesen Übergängen nur solche mit Beteiligung von LUMO+2 und LUMO+3, da bei ihnen die Elektronendichte fast vollständig auf das Pyridin verschoben wird und solche mit LUMO+4-Beteiligung, bei denen die Elektronendichte durch die Anregung vermehrt auf dem Thienyl lokalisiert ist.

Übergänge, an denen der MLCT-Charakter einen relativ großen Anteil hat, finden sich bei Anregungen mit HOMO-3-Beteiligung (s. Abbildung A 7). Die Ursache ist der hohe  $d_{z^2}$ -Charakter dieses MOs. Allerdings ist die höchste Oszillatorstärke eines Übergangs mit Beteiligung des HOMO-3-Orbitals knapp unter 0,05, sodass diese Übergänge nur als durchschnittlich hell bezeichnet werden können.

Wie zu erwarten, befinden sich unter den niedrigsten Singulett-Anregungen die vier Anregungen als Hauptanregungen, die sich mit UDFT berechnen lassen. Dies entspricht den Übergängen: HOMO  $\rightarrow$  LUMO ( $2^1A$ ), HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO ( $1^1B$ ), HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1 ( $3^1B$ ) und HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO+1 ( $3^1A$ ).

**Tabelle 4: Singulett-Anregungen von Pt(thpy)<sub>2</sub> (Anteile, Konfiguration, Energie, Intensität und Dipolmoment) ausgehend von der Singulett-Geometrie (Ausschnitt aus Tabelle B 6)**

| Anregung | Beitrag zur Wellenfunktion | Konfiguration               | $\Delta E$ [eV] | Oszillatorstärke $f(L)$ | Dipolmoment [Debye] |
|----------|----------------------------|-----------------------------|-----------------|-------------------------|---------------------|
| $1^1A$   | 0,92                       | GS                          | 0,00            | -                       | 4,41                |
| $2^1A$   | 0,72                       | HOMO $\rightarrow$ LUMO     | 2,83            | 0,0483                  | 0,80                |
| $1^1B$   | 0,69                       | HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO   | 3,01            | 0,1249                  | 0,82                |
| $2^1B$   | 0,50                       | HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO   | 3,26            | 0,0492                  | 1,77                |
|          | 0,33                       | HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO   |                 |                         |                     |
| $3^1B$   | 0,58                       | HOMO $\rightarrow$ LUMO+1   | 3,50            | 0,0277                  | 1,29                |
| $3^1A$   | 0,36                       | HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 | 3,59            | 0,1146                  | 0,38                |
|          | 0,20                       | HOMO $\rightarrow$ LUMO+2   |                 |                         |                     |
| $4^1B$   | 0,32                       | HOMO $\rightarrow$ LUMO+3   | 3,76            | 0,2920                  | 0,53                |
|          | 0,16                       | HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO   |                 |                         |                     |
|          | 0,14                       | HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2 |                 |                         |                     |
| $6^1A$   | 0,17                       | HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO   | 4,01            | 0,3640                  | 0,97                |
|          | 0,14                       | HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+3 |                 |                         |                     |
|          | 0,13                       | HOMO $\rightarrow$ LUMO+2   |                 |                         |                     |
| $7^1A$   | 0,27                       | HOMO $\rightarrow$ LUMO+4   | 4,06            | 0,1768                  | 2,85                |

### 3 Auswertung und Diskussion

Bei den berechneten Triplett-Anregungen an der Singulett-Geometrie sind Anregungen von HOMO-11 bis LUMO+9 (s. Abbildung A 3 – A 13) zu finden.

Im Vergleich zu den Singulett-Anregungen (s. Tabelle B 6) sind die Oszillatorstärken im Schnitt deutlich niedriger, sodass nur zwei Übergänge ( $17^3A$ ,  $20^3A$ ) als hell bezeichnet werden können. Wie auch zuvor kann keine eindeutige Charakterisierung der Übergänge erfolgen, da sowohl MLCT- als auch LC-Anteil zu finden sind. Auffällig bei den  $T_1 \rightarrow T_n$ -Anregungen ist der  $17^3A$ -Übergang (s. Tabelle 5), der eine recht hohe Intensität und durch die HOMO-11-Beteiligung einen leichten  $\sigma \rightarrow \pi^*$ -Charakter besitzt (s. Abbildung A 3).

Die Charakterisierung der Triplett-Anregungen auf Basis dieser quantenchemischen Berechnung als gemischte MLCT-/LC-Übergänge entspricht auch den Erkenntnissen von Yersin und Donges [27]. Ihren Arbeiten zufolge führt eine hohe Ligandenfeldaufspaltung zu einem vermehrten MLCT-Anteil. Mit einer Ligandenfeldaufspaltung von  $16 \text{ cm}^{-1}$  im niedrigsten Triplettzustand besitzt  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  einen durchschnittlichen Wert und zeigt damit gemischte Übergänge (s. Abbildung A 14). Diese Tatsache ist auch in den hier durchgeführten Rechnungen erkennbar. Allerdings basiert die Ligandenfeldaufspaltung in erster Linie auf der Spin-Bahn-Kopplung, die in den hier verwendeten Methoden nicht berücksichtigt wird. Daher muss dieser Zusammenhang durch Spin-Bahn-Kopplungs-Rechnungen noch erhärtet werden.

Der Singulett-Anregungen entsprechend wäre zu erwarten, dass sich auch unter den niedrigsten Triplett-Anregungen die Übergänge HOMO  $\rightarrow$  LUMO, HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO, HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1 und HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO+1 als Hauptanregungen befinden. Faktisch handelt es sich aber nur bei den beiden Übergängen in das LUMO um Hauptanregungen ( $1^3A$  und  $1^3B$ ). HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1 und HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO+1 sind lediglich geringe Beimischungen zu den beiden oben genannten Anregungen und sind somit auch Bestandteil höherer Anregungen (s. Tabelle 5).

**Tabelle 5: Triplett-Anregungen von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  (Anteile, Konfiguration, Energie, Intensität und Dipolmoment) ausgehend von der Singulett-Geometrie (Ausschnitt aus Tabelle B 7)**

| Anregung | Beitrag zur Wellenfunktion | Konfiguration  | $\Delta E$ [eV] | Oszillatorstärke $f(L)$ | Dipolmoment [Debye] |
|----------|----------------------------|--|-----------------|-------------------------|---------------------|
| $1^3A$   | 0,65<br>0,17               | HOMO $\rightarrow$ LUMO<br>HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 | 2,34            | -                       | 2,70                |
| $1^3B$   | 0,57<br>0,27               | HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO<br>HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 | 2,41            | 0,0001                  | 2,82                |
| $2^3B$   | 0,40<br>0,39               | HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO<br>HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO | 3,07            | 0,0013                  | 1,90                |
| $17^3A$  | 0,10                       | HOMO-11 $\rightarrow$ LUMO                             | 5,21            | 0,1065                  | 0,48                |
| $20^3A$  | 0,70                       | HOMO-1, HOMO $\rightarrow$ LUMO,<br>LUMO+1             | 5,42            | 0,1109                  | 1,38                |

Vergleicht man die niedrigsten Singulett-Anregungen mit Triplett-Anregungen in der Singulett-Geometrie, so fällt auf, dass die ersten beiden Übergänge in beiden Fällen die gleiche Hauptanregung besitzen (HOMO  $\rightarrow$  LUMO bzw. HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO). Die Reinheit des Übergangs ist aber bei den Singulett-Anregungen deutlich höher. Die Konfiguration im  $S_3$ - bzw.  $T_3$ -Zustand bestehen aus den gleichen beiden Anregungen. Allerdings ist bei der Singulett-

Anregung der HOMO-3 → LUMO-Übergang die Hauptanregung, während bei der Anregung in den Tripletts der Hauptbestandteil der HOMO-2 → LUMO-Übergang ist.

Energetisch unterhalb oder in der Nähe der ersten beiden angeregten Singulettzustände liegen die  $1^3A$ -,  $1^3B$ - und  $2^3B$ -Anregungen.

### 3.3.1.1 Vergleich der Ergebnisse mit anderen theoretischen Berechnungen

Auch von Matsushita et al. wurden quantenchemische Berechnungen am  $Pt(thpy)_2$  durchgeführt [25]. Vergleicht man die oben dargestellten Ergebnisse mit denen von Matsushita et al., so ergibt sich für den Singulettgrundzustand, die drei niedrigliegenden angeregten Singulettzustände und für die drei niedrigsten Triplettszustände das folgende Bild (s. Tabelle 6).

**Tabelle 6: Vergleich der Ergebnisse der verwendeten DFT/MRCI-Methode mit denen der MCSCF(10,7)+SOC1-Methode**

| DFT/MRCI-Methode |                            |                 |                 | MCSCF(10,7)+SOC1-Methode |                            |                    |                      |
|------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|--------------------------|----------------------------|--------------------|----------------------|
| Anregung         | Beitrag zur Wellenfunktion | Konfiguration   | $\Delta E$ [eV] | Koeffizient [25]         | Beitrag zur Wellenfunktion | Konfiguration [25] | $\Delta E$ [eV] [25] |
| $1^1A$           | 0,92                       | GS              | 0,00            | 0,939                    | 0,88                       | GS                 | 0,00                 |
| $1^3A$           | 0,65                       | HOMO → LUMO     | 2,34            | 0,903                    | 0,82                       | HOMO-2 → LUMO      | 2,36                 |
|                  | 0,17                       | HOMO-1 → LUMO+1 |                 |                          |                            |                    |                      |
| $1^3B$           | 0,57                       | HOMO-1 → LUMO   | 2,41            | 0,688                    | 0,47                       | HOMO-1 → LUMO      | 2,55                 |
|                  | 0,27                       | HOMO → LUMO+1   |                 |                          |                            |                    |                      |
| $2^1A$           | 0,72                       | HOMO → LUMO     | 2,83            | 0,932                    | 0,87                       | HOMO-2 → LUMO      | 2,73                 |
| $1^1B$           | 0,69                       | HOMO-1 → LUMO   | 3,01            | 0,939                    | 0,88                       | HOMO-1 → LUMO      | 2,97                 |
| $2^3B$           | 0,40                       | HOMO-2 → LUMO   | 3,07            | -0,657                   | 0,43                       | HOMO-1 → LUMO      | 2,70                 |
|                  | 0,39                       | HOMO-3 → LUMO   |                 |                          |                            |                    |                      |
| $2^1B$           | 0,50                       | HOMO-3 → LUMO   | 3,26            | 0,917                    | 0,84                       | HOMO → LUMO        | 3,24                 |
|                  | 0,33                       | HOMO-2 → LUMO   |                 |                          |                            |                    |                      |

Die Symmetrien der betrachteten Anregungen sind in beiden theoretischen Berechnungen gleich und auch in der Energiedifferenz zum Singulettgrundzustand finden sich überwiegend gute Übereinstimmungen. Allerdings ist eine deutliche Abweichung beim  $2^3B$ -Zustand zu erkennen. Nach Matsushita et al. liegt der  $T_3$ -Zustand energetisch unter allen angeregten Singulettzuständen, während er in der hier vorliegenden Arbeit energetisch höher zwischen dem  $1^1B$ - und dem  $2^1B$ -Zustand liegt. Aus Sicht der Phosphoreszenz bedeutet dies, dass gemäß der Ergebnisse von Matsushita et al. Inter-System-Crossing nicht nur in den  $T_1$ - und den  $T_2$ - sondern auch in den  $T_3$ -Zustand möglich ist.

### 3 Auswertung und Diskussion

Um die einzelnen Übergänge vergleichbar zu machen, ist zunächst einmal eine Gegenüberstellung der beteiligten MOs vorzunehmen. Dabei lässt sich eine Ähnlichkeit bei LUMO und LUMO+1 feststellen (s. Abbildung A 9 vs. A 16 – A 17). Die aus den Rechnungen dieser Arbeit resultierenden Orbitale HOMO, HOMO-1 und HOMO-2 entsprechen dagegen HOMO-2, HOMO und HOMO-1 in den Berechnungen von Matsushita et al. (s. Abbildung A 7 – A 8 vs. Abbildung A 15 – A 16).

Darauf aufbauend lassen sich die folgenden Gemeinsamkeiten und Unterschiede erkennen: In den betrachteten Anregungen sind nahezu dieselben Konfigurationen enthalten. Diese tauchen allerdings in unterschiedlicher Reihenfolge und mit unterschiedlichen Beiträgen zur Wellenfunktion auf, sodass bis auf den Grundzustand und den Anregungen  $1^3A$ ,  $2^1A$  und  $2^3B$  sich in den Hauptanregungen keine Übereinstimmungen finden. Dabei ist im  $2^1B$ -Übergang die Abweichung am größten, da die von Matsushita et al. genannte Konfiguration auch nicht der stärkeren Beimischung der in dieser Arbeit berechneten Konfiguration entspricht. Auffällig ist zudem die Tatsache, dass gemäß den Rechnungen von Matsushita et al. keine Anregungen in das LUMO+1 für die niedrigsten Übergänge relevant sind.

Matsushita et al. verwendeten für die Berechnung des Komplexes die MCSCF(10,7)+SOC1-Methode. Als aktiver Raum wurden die ersten obersten fünf besetzten Orbitale, das LUMO und LUMO+1 gewählt. Diese Wahl ist als kritisch zu bewerten, da auch weitere, energetisch niedrigliegende Orbitale, wie z.B. LUMO+2 Einfluss auf die Anregungen des Moleküls haben [7]. In der Auswahl dieser Grenzorbitale, welche möglicherweise aus technischen Gründen begrenzt ist, könnte auch die Ursache dafür liegen, dass, wie erwähnt, in den untersten Anregungen keine Beiträge von Übergängen in das LUMO+1 zu finden sind.

### 3.3.2 Triplett-Geometrie

#### 3.3.2.1 T<sub>A</sub>-Zustand

In der T<sub>A</sub>-Geometrie finden unter Betrachtung der ersten 41 Wurzeln Singulett-Anregungen von HOMO-12 bis LUMO+5 statt (s. Abbildung A 19 – A 28). Wie auch bei den Übergängen in der Singulett-Geometrie sind unter den fünf niedrigsten Singulett-Anregungen die vier Anregungen HOMO → LUMO (2<sup>1</sup>A), HOMO-1 → LUMO (1<sup>1</sup>B), HOMO → LUMO+1 (3<sup>1</sup>B) und HOMO-1 → LUMO+1 (3<sup>1</sup>A) als Hauptanregungen zu finden (s. Tabelle 7). Auch in ihrer Konfiguration ähneln die Singulett-Anregungen in der T<sub>A</sub>-Geometrie denen in der Singulett-Geometrie. Unterschiede finden sich in erster Linie in der Gewichtung, sodass es, wie z.B. in der 4<sup>1</sup>B-Anregung, zum Teil zu anderen Hauptanregungen kommt oder in den Beimischungen kleine Änderungen vorliegen.

Durch die starke Ähnlichkeit der MOs ist die Charakteristik der Übergänge vergleichbar mit denen in der Singulett-Geometrie. Daher handelt es sich analog dazu um gemischte MLCT- und LC-Übergänge mit unterschiedlichen Anteilen der d → d\*- bzw. π → π\*-Übergänge. Einziger nennenswerter Unterschied bei den hellen Übergängen ist der, dass bei der 4<sup>1</sup>B-Anregung ein geringer Anteil einer HOMO-3 → LUMO-Anregung beigemischt ist. Durch die HOMO-3-Beteiligung ist in diesem Übergang der MLCT-Charakter erhöht.

**Tabelle 7: Singulett-Anregungen von Pt(thpy)<sub>2</sub> (Anteile, Konfiguration, adiabatische Energie, Intensität und Dipolmoment) ausgehend von der T<sub>A</sub>-Geometrie (Ausschnitt aus Tabelle B 8)**

| Anregung         | Beitrag zur Wellenfunktion | Konfiguration   | ΔE [eV] | Oszillatorstärke f(L) | Dipolmoment [Debye] |
|------------------|----------------------------|-----------------|---------|-----------------------|---------------------|
| 1 <sup>1</sup> A | 0,91                       | GS              | 0,23    | -                     | 3,96                |
| 2 <sup>1</sup> A | 0,75                       | HOMO → LUMO     | 2,75    | 0,0490                | 0,76                |
| 1 <sup>1</sup> B | 0,69                       | HOMO-1 → LUMO   | 3,03    | 0,1115                | 0,84                |
| 2 <sup>1</sup> B | 0,44                       | HOMO-3 → LUMO   | 3,37    | 0,0649                | 1,73                |
|                  | 0,38                       | HOMO-2 → LUMO   |         |                       |                     |
| 3 <sup>1</sup> B | 0,61                       | HOMO → LUMO+1   | 3,51    | 0,0251                | 1,53                |
| 3 <sup>1</sup> A | 0,38                       | HOMO-1 → LUMO+1 | 3,69    | 0,1338                | 0,68                |
|                  | 0,19                       | HOMO → LUMO+2   |         |                       |                     |
| 4 <sup>1</sup> B | 0,24                       | HOMO-2 → LUMO   | 3,86    | 0,3167                | 0,41                |
|                  | 0,22                       | HOMO → LUMO+3   |         |                       |                     |
|                  | 0,17                       | HOMO-3 → LUMO   |         |                       |                     |
| 6 <sup>1</sup> A | 0,25                       | HOMO → LUMO+2   | 4,17    | 0,5668                | 0,21                |
|                  | 0,21                       | HOMO-4 → LUMO   |         |                       |                     |
|                  | 0,13                       | HOMO-1 → LUMO+3 |         |                       |                     |

Bei den berechneten Triplett-Anregungen sind Übergänge von HOMO-14 bis LUMO+11 (s. Abbildung A 18 – A 31) zu finden. Allerdings zeigt die T<sub>A</sub>-Geometrie wie die Singulett-Geometrie, dass nur die HOMO → LUMO+1- und HOMO-1 → LUMO+1-Anregungen als Hauptbestandteil der niedrigsten Triplett-Anregungen vorkommen und nicht, wie erwartet, auch die Anregungen ins LUMO+1. Diese sind auch in der T<sub>A</sub>-Geometrie als Beimischungen zu finden (s. Tabelle 8).

Analog zu der Singulett-Geometrie sind auch hier die Triplett-Anregungen dunkler als die Singulett-Anregungen (s. Tabelle B 8). Wie auch zuvor kann keine eindeutige Charakterisierung der Übergänge erfolgen, da sowohl MLCT- als auch LC-Anteil zu finden sind. Die einzige als hell zu bezeichnende Anregung mit HOMO-9  $\rightarrow$  HOMO- sowie LUMO  $\rightarrow$  LUMO+4-Beteiligung weist dabei eine Besonderheit auf. Durch das HOMO-9 besitzt diese ausnahmsweise auch einen minimalen LMCT-Anteil (s. Abbildung A 20, A 25 und A 27).

**Tabelle 8: Triplett-Anregungen von Pt(thpy)<sub>2</sub> (Anteile, Konfiguration, adiabatische Energie, Intensität und Dipolmoment) ausgehend von der T<sub>A</sub>-Geometrie (Ausschnitt aus Tabelle B 9)**

| Anregung               | Beitrag zur Wellenfunktion | Konfiguration  | $\Delta E$ [eV] | Oszillatorstärke f(L) | Dipolmoment [Debye] |
|------------------------|----------------------------|--|-----------------|-----------------------|---------------------|
| <b>1<sup>3</sup>A</b>  | 0,70<br>0,15               | HOMO $\rightarrow$ LUMO<br>HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 | 2,27            | -                     | 2,46                |
| <b>1<sup>3</sup>B</b>  | 0,57<br>0,28               | HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO<br>HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 | 2,39            | 0,0000                | 2,66                |
| <b>2<sup>3</sup>B</b>  | 0,49<br>0,23               | HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO<br>HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO | 3,16            | 0,0063                | 1,75                |
| <b>16<sup>3</sup>A</b> | 0,18<br>0,17               | HOMO-9 $\rightarrow$ LUMO<br>HOMO $\rightarrow$ LUMO+4 | 5,27            | 0,1435                | 1,35                |

Bei Gegenüberstellung der niedrigsten Singulett-Anregungen und der Triplett-Anregungen ist die gleiche Entwicklung wie in der Singulett-Geometrie zu sehen (s. Kapitel 3.3.1).

### 3.3.2.2 T<sub>B</sub>-Zustand

Zunächst einmal fällt auf, dass auch bei der T<sub>B</sub>-Geometrie die Anregung mit A-Symmetrie (1<sup>1</sup>A und 1<sup>3</sup>A) im Vergleich zu der mit B-Symmetrie (1<sup>1</sup>B und 1<sup>3</sup>B) energetisch niedriger ist (s. Tabelle 9 und 10). Daher lässt sich auch an der T<sub>B</sub>-Geometrie erkennen, dass der T<sub>A</sub>-Zustand gegenüber dem T<sub>B</sub>-Zustand bevorzugt wird.

Bei den Singulett-Anregungen finden unter Betrachtung von 40 angeregten Wurzeln Übergänge von HOMO-12 bis LUMO+9 statt (s. Abbildung A 32 – A 43). Im Vergleich zu den anderen beiden Geometrien sind die Anregungen bis auf leichte numerische Abweichungen identisch. Daher handelt es sich analog zu der T<sub>B</sub>- und zur Singulett-Geometrie bei Betrachtung der hellen Übergänge mit einer Oszillatorstärke von  $\geq 0,1$ , um gemischte MLCT- und LC-Übergänge mit unterschiedlichen Anteilen der  $d \rightarrow d^*$ - bzw.  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge.

**Tabelle 9: Singulett-Anregungen von Pt(thpy)<sub>2</sub> (Anteile, Konfiguration, adiabatische Energie, Intensität und Dipolmoment) ausgehend von der T<sub>B</sub>-Geometrie (Ausschnitt aus Tabelle B 10)**

| Anregung         | Beitrag zur Wellenfunktion | Konfiguration   | ΔE [eV] | Oszillatorstärke f(L) | Dipolmoment [Debye] |
|------------------|----------------------------|-----------------|---------|-----------------------|---------------------|
| 1 <sup>1</sup> A | 0,92                       | GS              | 0,20    | -                     | 4,17                |
| 2 <sup>1</sup> A | 0,73                       | HOMO → LUMO     | 2,83    | 0,0461                | 0,76                |
| 1 <sup>1</sup> B | 0,72                       | HOMO-1 → LUMO   | 2,98    | 0,1313                | 0,81                |
| 2 <sup>1</sup> B | 0,53                       | HOMO-2 → LUMO   | 3,34    | 0,0426                | 1,87                |
|                  | 0,27                       | HOMO-3 → LUMO   |         |                       |                     |
| 3 <sup>1</sup> B | 0,63                       | HOMO → LUMO+1   | 3,54    | 0,0184                | 1,41                |
| 3 <sup>1</sup> A | 0,51                       | HOMO-1 → LUMO+1 | 3,63    | 0,1326                | 0,75                |
|                  | 0,11                       | HOMO → LUMO+2   |         |                       |                     |
| 4 <sup>1</sup> B | 0,36                       | HOMO → LUMO+3   | 3,87    | 0,3131                | 0,60                |
|                  | 0,17                       | HOMO-1 → LUMO+2 |         |                       |                     |
|                  | 0,11                       | HOMO-3 → LUMO   |         |                       |                     |
| 6 <sup>1</sup> A | 0,26                       | HOMO-1 → LUMO+1 | 4,13    | 0,4569                | 0,57                |
|                  | 0,26                       | HOMO-4 → LUMO   |         |                       |                     |
|                  | 0,12                       | HOMO → LUMO+2   |         |                       |                     |

Die Triplett-Anregungen der ersten 40 Wurzeln finden in der T<sub>B</sub>-Geometrie von HOMO-12 bis LUMO+11 statt (s. Abbildung A 32 – A 44). Wie auch bei den Singulett-Anregungen sind die Triplett-Anregungen in der T<sub>B</sub>-Geometrie mit denen in der T<sub>A</sub>-Geometrie vergleichbar, sodass für den T<sub>B</sub>-Zustand das gleiche wie für den T<sub>A</sub>-Zustand gilt.

**Tabelle 10: Triplett-Anregungen von Pt(thpy)<sub>2</sub> (Anteile, Konfiguration, adiabatische Energie, Intensität und Dipolmoment) ausgehend von der T<sub>B</sub>-Geometrie (Ausschnitt aus Tabelle B 11)**

| Anregung          | Beitrag zur Wellenfunktion | Konfiguration   | ΔE [eV] | Oszillatorstärke f(L) | Dipolmoment [Debye] |
|-------------------|----------------------------|-----------------|---------|-----------------------|---------------------|
| 1 <sup>3</sup> A  | 0,67                       | HOMO → LUMO     | 2,32    | -                     | 2,60                |
|                   | 0,17                       | HOMO-1 → LUMO+1 |         |                       |                     |
| 1 <sup>3</sup> B  | 0,61                       | HOMO-1 → LUMO   | 2,38    | 0,0000                | 2,68                |
|                   | 0,24                       | HOMO → LUMO+1   |         |                       |                     |
| 2 <sup>3</sup> B  | 0,55                       | HOMO-2 → LUMO   | 3,15    | 0,0011                | 1,99                |
|                   | 0,26                       | HOMO-3 → LUMO   |         |                       |                     |
| 16 <sup>3</sup> A | 0,15                       | HOMO-9 → LUMO   | 5,26    | 0,2336                | 1,45                |
|                   | 0,14                       | HOMO-1 → LUMO+6 |         |                       |                     |
|                   | 0,13                       | HOMO → LUMO+5   |         |                       |                     |

### 3.3.3 Auswirkung der Geometrie auf die Lage der Zustände

In Abhängigkeit von der Geometrie finden sich Unterschiede in der Lage der Singulett-, und Triplettzustände (s. Abbildung 11). Die energetische Reihenfolge der Singulett- und Triplettzustände und auch deren Symmetrie bleiben allerdings unverändert. Als Bezugspunkt für alle Energien wurde der  $S_0$ -Zustand an der Singulett-Geometrie gewählt.

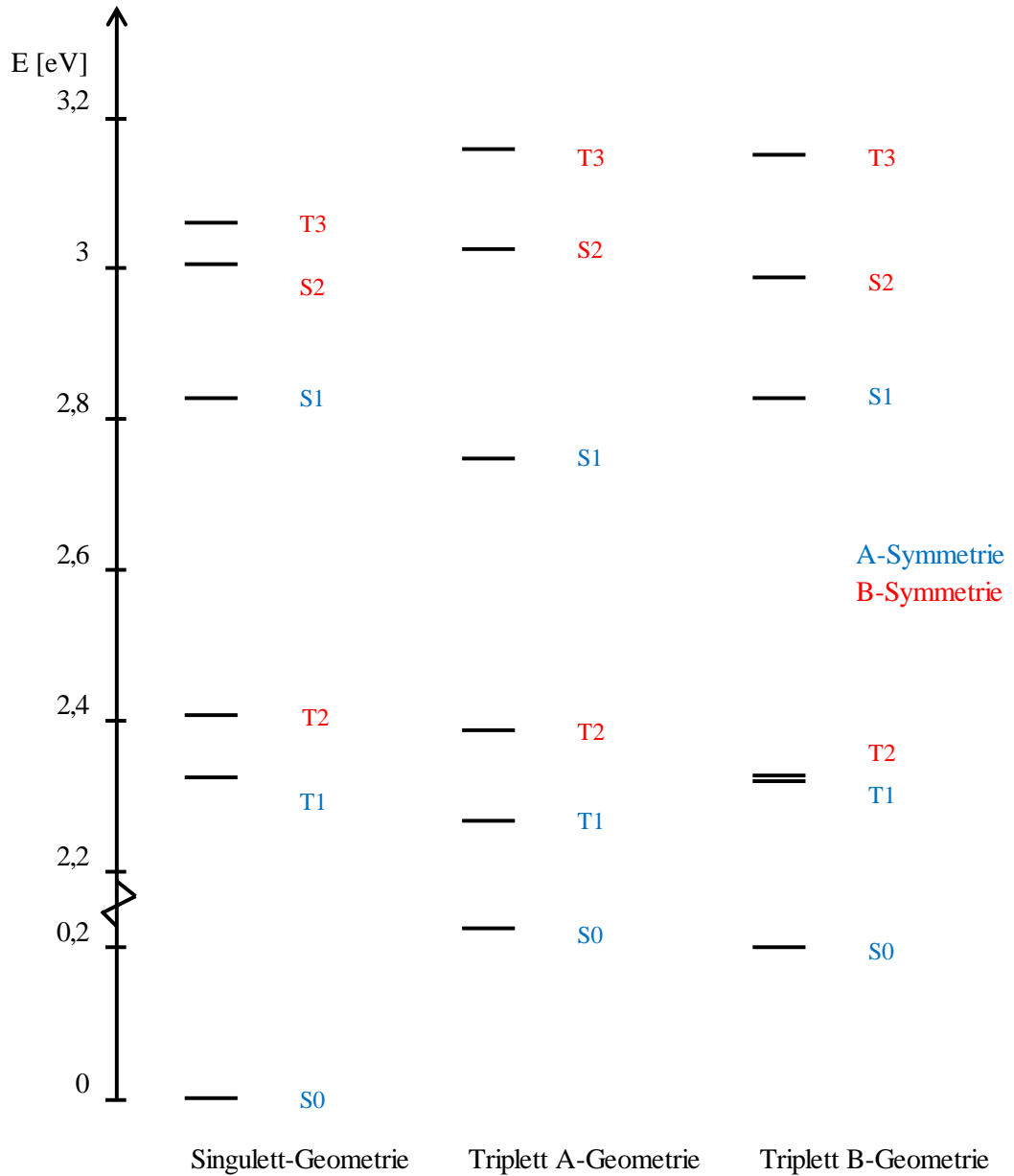


Abbildung 11: Energievergleich der niedrigliegenden Zustände

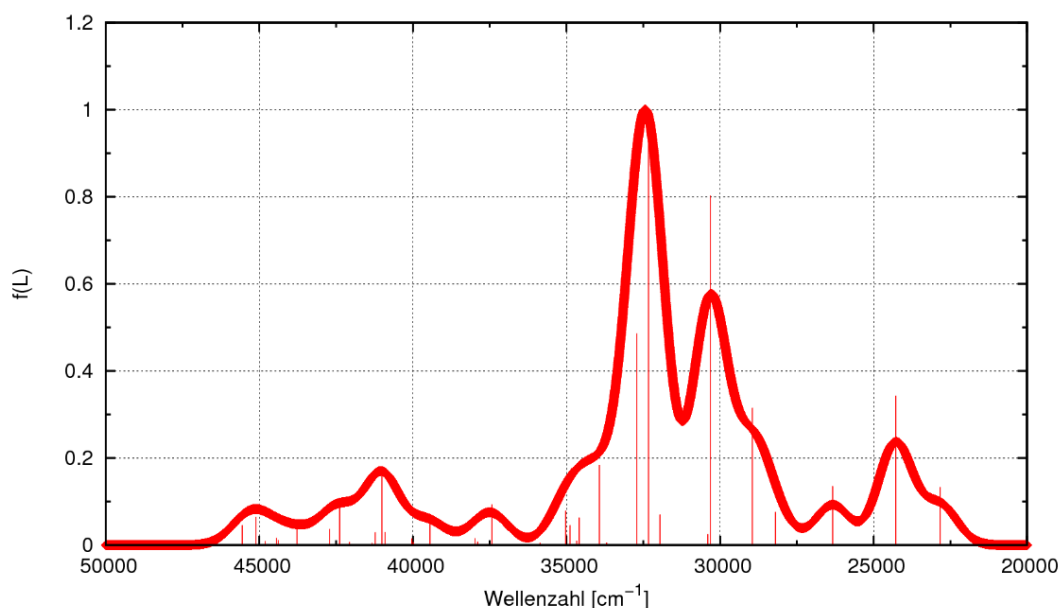
### 3 Auswertung und Diskussion

Grundsätzlich finden sich die zu erwartenden Unterschiede zwischen den energetischen Lagen der Zustände in den theoretischen Berechnungen wieder. Der  $S_0$ -Zustand in den Triplet-Geometrien ist gegenüber der Singulett-Geometrie angehoben. Zudem sind der niedrigste Tripletzustand mit A-Symmetrie ( $T_1$ -Zustand) in der  $T_A$ -Geometrie und der niedrigste  $T_B$ -Zustand ( $T_2$ -Zustand) in der  $T_B$ -Geometrie im Vergleich zur Singulett-Geometrie deutlich abgesenkt. Die Absenkung des jeweils anderen Zustandes (Tripletzustand mit A-Symmetrie in der  $T_B$ -Geometrie und Tripletzustand mit B-Symmetrie in der  $T_A$ -Geometrie) ist dagegen nur minimal. Die Anhebung des  $S_0$ -Zustandes in den Triplet-Geometrien bei gleichzeitiger Absenkung der niedrigen Tripletzustände führt dazu, dass die Aufspaltung zwischen diesen Energieniveaus kleiner wird. Der  $S_1$ -Zustand liegt in der  $T_A$ -Geometrie niedriger als in den beiden anderen Geometrien. Allerdings bleibt die Energiedifferenz zu dem darunter liegenden  $T_2$ -Zustand relativ groß, sodass der  $S_1$ -Zustand in allen Geometrien oberhalb der beiden niedrigsten Tripletzustände liegt. Damit ist prinzipiell Inter-System-Crossing aus dem niedrigsten Singulettzustand in beide Tripletzustände möglich. Aus unveröffentlichten quantenchemischen Berechnungen unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplungen [18] ergibt sich bei Betrachtung der Spin-Bahn-Matrixelemente, dass in erster Linie Inter-System-Crossing aus dem  $S_1$ - in den  $T_2$ -Zustand stattfindet.

### 3.4 Absorption und Emission

#### 3.4.1 Absorption von Pt(thpy)<sub>2</sub>

Das aus den Berechnungen der Singulett-Anregungen in der Singulett-Geometrie resultierende Absorptionsspektrum von Pt(thpy)<sub>2</sub> im Vakuum und bei 0 K ist in Abbildung 12 dargestellt. Die dazu verwendete Peakverbreiterung beträgt 800 cm<sup>-1</sup> (FWHM = 1884 cm<sup>-1</sup>). Das auf der Gaußverbreiterung basierende Spektrum und das Linienspektrum sind auf eine Oszillatorstärke von 1 normiert.



**Abbildung 12: vertikales Anregungsspektrum von Pt(thpy)<sub>2</sub> in der Singulett-Geometrie**

Auf Grundlage der quantenchemischen Berechnung besitzt Pt(thpy)<sub>2</sub> ein Absorptionsmaximum bei ca. 32.500 cm<sup>-1</sup>. Gemäß den von Pierloot und Ceulemanns durchgeführten CASSCF/CASPT2-Berechnungen an Pt(thpy)<sub>2</sub> entspricht diese intensivste Absorptionsbande, die dem 6<sup>1</sup>A- und dem 7<sup>1</sup>A-Anregung zuzuordnen ist, einem gemischten MLCT-/LC-Übergang [28], was auch den hier berechneten Anregungen (s. Kapitel 3.3.1) entspricht. Diesem Maximum mit höchster Oszillatorstärke folgen die beiden lokalen Maxima bei knapp über 30.000 cm<sup>-1</sup> (4<sup>1</sup>B-Anregung) und bei ca. 24.000 cm<sup>-1</sup> (1<sup>1</sup>B-Anregung). Auffällig sind zudem die beiden Schultern bei ca. 23.000 cm<sup>-1</sup> und bei ca. 29.000 cm<sup>-1</sup>, die der 2<sup>1</sup>A-Anregung bzw. der 3<sup>1</sup>A-Anregung entsprechen.

### 3 Auswertung und Diskussion

Im Vergleich zum experimentellen Spektrum [7] liegt für das theoretische Spektrum eine hohe Übereinstimmung vor (s. Abbildung 13). Ein großer Unterschied ist allerdings bei Betrachtung der Absorption im Bereich  $> 35.000 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Während beim theoretischen Spektrum die Absorption gering ist, steigt diese im experimentell gemessenen Spektrum kontinuierlich an. Der Grund dafür ist, dass es in diesem Bereich Ungenauigkeiten in der Theorie gibt, da nur 40 angeregte Wurzeln betrachtet werden und damit nicht der gesamte Energiebereich des Spektrums abgedeckt werden kann.

Eine weitere Abweichung findet sich im Bereich des globalen Absorptionsmaximums. Dort gibt es im experimentellen Spektrum einen breiteren Peak mit mehreren Schultern. Dagegen sind im theoretischen Spektrum zwei Maxima zu erkennen. Diese Beobachtung resultiert daraus, dass sich die Auflösung der Spektren unterscheidet. Würde man für das theoretische Spektrum eine höhere Peakverbreiterung als die  $800 \text{ cm}^{-1}$  wählen, so würde auch das zweite Maximum einer Schulter entsprechen. Auffällig ist zudem, dass das gesamte theoretisch berechnete Spektrum gegenüber dem experimentellen Spektrum, das in Dichlormethan gemessen wurde, leicht blauverschoben ist.

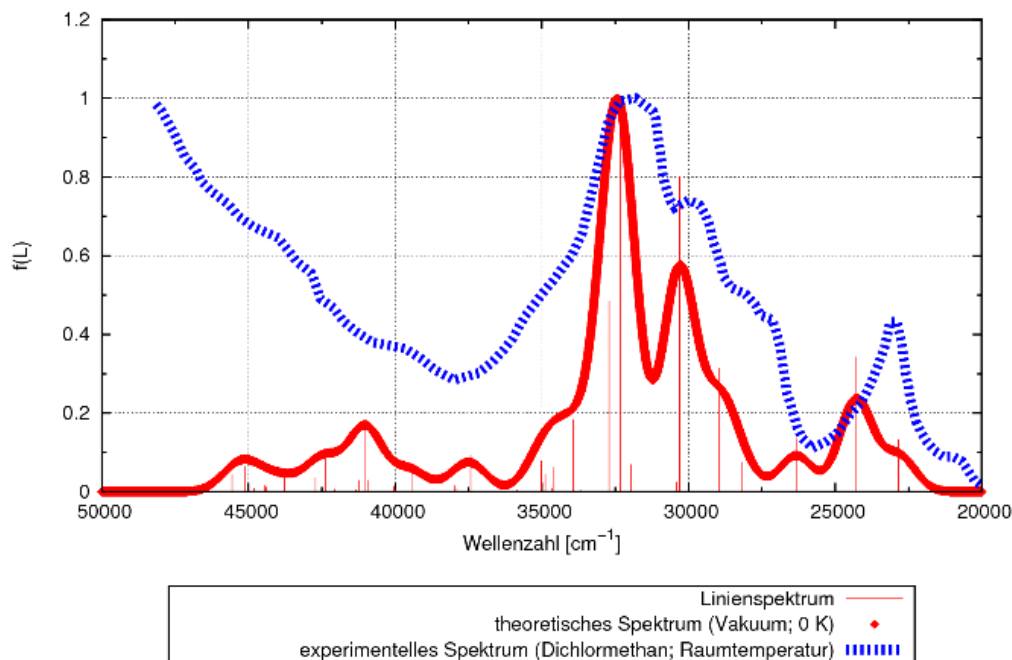


Abbildung 13: Vergleich des theoretischen mit dem experimentellen Absorptionsspektrum [7]

Auch in der Gegenüberstellung der numerischen Werte der Absorptionsmaxima und -schultern ist eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment zu erkennen (s. Tabelle 11). Hervorsticht dabei das globale Maximum, bei dem im Vergleich zu experimentellen Messungen in Nitril keine Abweichung zu finden ist.

**Tabelle 11: Vergleich theoretischer und experimenteller Absorptionsmaxima und -schultern**

| theoretischer Absorptionswert [cm <sup>-1</sup> ] | theoretischer Absorptionswert [nm] | experimenteller Absorptionswert [nm]   |
|---|------------------------------------|--|
| ~ 22.820 <sup>b</sup>                             | ~ 438 <sup>b</sup>                 | 460 <sup>b</sup> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) [29]   |
| 24.264 <sup>a</sup>                               | 412 <sup>a</sup>                   | 420 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) [29]<br>418 <sup>a</sup> (Nitril) [30]<br>435 <sup>a</sup> (CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) [30] |
| ~ 28.930 <sup>b</sup>                             | ~ 346 <sup>b</sup>                 | 350 <sup>b</sup> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) [29]   |
| 32.436 <sup>a</sup>                               | 308 <sup>a</sup>                   | 303 <sup>a</sup> (Nitril) [30]<br>308 <sup>a</sup> (CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) [30]  |

<sup>a</sup> = Maximum, <sup>b</sup> = Schulter

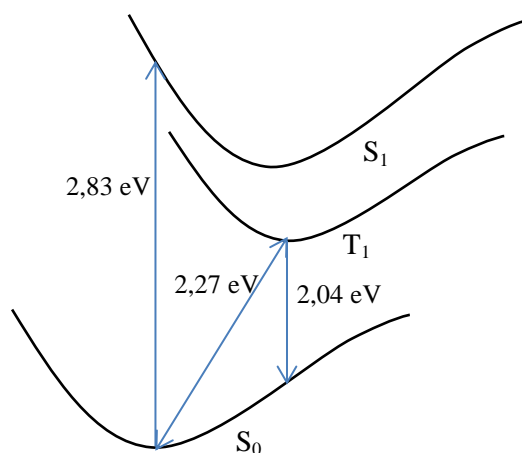
Vorhandene Abweichungen resultieren in erster Linie aus den verwendeten Messbedingungen. Im Unterschied zu den theoretischen Berechnungen wurden die experimentellen Daten aus Messungen in Lösungsmitteln (Dichlormethan, Nitril bzw. Methylcyclohexan) und bei Raumtemperatur gewonnen. Da auch schon die experimentellen Absorptionsmaxima in Abhängigkeit von dem verwendeten Lösungsmittel leicht verschoben sind (s. Tabelle 11), ist es naheliegend, dass es auch unter den Bedingungen der theoretischen Berechnungen (in Vakuum, bei 0 K) leichte Abweichungen im Vergleich zum Experiment geben wird.

Unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel im Experiment ist, bis auf das globale Absorptionsmaximum bei der Messung in Nitril, eine Blauverschiebung der theoretischen Absorptionswerte gegenüber den experimentellen Werten zu finden. Diese Tatsache begründet auch die leichte Blauverschiebung des theoretischen Anregungsspektrums gegenüber dem experimentellen Spektrum (s. Abbildung 13). Allerdings fällt sowohl in der Gegenüberstellung der numerischen Werte der Absorptionsmaxima und -schultern als auch beim Spektrenvergleich auf, dass sich diese Tendenz im Bereich niedrigerer Wellenzahlen verstärkt. Die Ursache dafür ist, dass es dort zur Singulett-Triplett-Kopplung kommt. Diese basiert auf der Spin-Bahn-Kopplung und wird daher in dieser quantenchemischen Betrachtung nicht berücksichtigt. Demzufolge kommt es zu einer Zunahme der Abweichungen zwischen dem experimentellen und dem theoretischen Absorptionsspektrum bei niedrigeren Wellenzahlen.

Im Fall der experimentell gemessenen 420 nm (s. Tabelle 11) wurde auf die von Chassot und von Zelewsky [29] verwendete Kennzeichnung als Schulter verzichtet. Sowohl die dazugehörige Extinktion von  $10.700 \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}}$  als auch die experimentellen Ergebnisse von Maestri et al. [30] weisen auf ein Maximum hin. Auch das experimentelle Spektrum von Yersin und Finkenzeller (s. Abbildung 13) zeigt ein Extremum in diesem Bereich, was im Einklang mit den theoretischen Berechnungen steht.

### 3.4.2 Emission von $\text{Pt}(\text{thpy})_2$

Bei Betrachtung der Emission sind für den Triplett-Emitter  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  die Phosphoreszenz und damit die Emission aus dem  $T_1$ -Zustand von besonderer Bedeutung. Diese entspricht mit 2,04 eV ( $\approx 608$  nm) der vertikalen Emissionsenergie (s. Abbildung 14).



**Abbildung 14:** vertikale Anregungsenergie, adiabatische Energie und vertikale Emissionsenergie von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$

Die vertikale Anregungsenergie in den  $S_0$ -Zustand bezieht sich auf die Ergebnisse in der Singulett-Geometrie. Die adiabatische Energie und die vertikale Emissionsenergie aus dem  $T_1$ -Zustand in den Grundzustand ergeben sich aus den Rechnungen in der  $T_A$ -Geometrie, die dem niedrigsten Triplettzustand entspricht. Bei den dargestellten Energiedifferenzen handelt es sich um solche zum Minimum und nicht um Differenzen der Nullpunktschwingungsenergien. Diese sind allerdings im Allgemeinen nahezu identisch und somit in der Differenz zu vernachlässigen.

Im Vergleich zu den experimentell gemessenen Emissionsmaxima  $\lambda_{\text{max}}$  [30] gibt es eine gute Übereinstimmung der theoretischen Werte (s. Tabelle 12). Zwar liegt die theoretisch berechnete vertikale Emissionsenergie von 608 nm leicht oberhalb der experimentellen Emissionsmaxima, allerdings lassen sich auch bei diesen in Abhängigkeit zu den Messbedingungen Abweichungen erkennen. Zum einen ist das Emissionsmaximum bei Methylcyclohexan im Vergleich zu Nitril leicht rotverschoben. Zum anderen zeigt sich eine kleinere Temperaturabhängigkeit. Wie auch bei der Absorption resultieren daher die Abweichungen aus den unterschiedlichen Bedingungen der quantenchemischen Berechnungen und der spektroskopischen Messungen.

**Tabelle 12:** Vergleich der theoretisch berechneten Emission mit experimentellen Daten

|                              | Lösungsmittel                        | Temperatur [K] | $\lambda_{\text{max}}$ [nm] |
|------------------------------|--------------------------------------|----------------|-----------------------------|
| <b>theoretisch</b>           | Vakuum                               | 0              | 608                         |
| <b>experimentell</b><br>[30] | Nitril                               | 77             | 570                         |
|                              | Nitril                               | 293            | 578                         |
|                              | $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}$ | 77             | 580                         |
|                              | $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}$ | 293            | 585                         |

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Geometrie der drei energetisch niedrigsten Zustände, die von diesen Geometrien ausgehenden Anregungen, die Absorption und die Emission von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  quantenchemisch betrachtet. Es zeigt sich, dass der Platinkomplex sowohl in der Singulett-Geometrie als auch in den beiden niedrigliegenden Triplettzuständen durch leichte Verdrillung der Liganden zueinander nicht planar ist.

Insgesamt ergeben sich für die betrachteten Geometrien nur geringe Unterschiede, was sich neben den geringen Geometrieunterschieden auch in den Molekülorbitalen und in den Übergängen widerspiegelt. Die Singulett- und Triplett-Anregungen in allen Geometrien können nahezu durchgehend als gemischte LC- und MLCT-Übergänge charakterisiert werden.

Die Ergebnisse der quantenchemischen Studie zeigen grundsätzlich eine gute Übereinstimmung mit anderen theoretischen und experimentellen Ergebnissen. Minimale Abweichungen zu experimentellen Daten resultieren in erster Linie aus den unterschiedlichen Bedingungen der Messungen und quantenchemischen Berechnungen.

Die gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment bestätigt auch das Absorptionsspektrum auf Grundlage der Singulett-Anregungen. Vor allem das globale Maximum bei ca. 308 nm weist eine nahezu perfekte Übereinstimmung auf. Auch bei der vertikalen Emissionsenergie aus dem  $T_1$ -Zustand sind nur geringe Abweichungen zum Experiment zu erkennen, sodass die experimentell ermittelte Phosphoreszenz bei knapp unter 600 nm durch die quantenchemische Betrachtung bestätigt wurde. Allerdings ermöglichen die Ergebnisse dieser Arbeit keine Rückschlüsse dazu, ob Phosphoreszenz in  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  wirklich stattfindet, was für die Charakterisierung des Platinkomplexes als Triplett-Emitter von Bedeutung wäre. Um dieses quantenchemisch zu betrachten, wären die Berechnung der Lebensdauern und die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung entscheidend. Weiterführende Rechnungen [18] zeigen aber, dass  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  zu den Triplett-Emittlern zählt, da der Platinkomplex im  $T_1(\text{III})$ -Zustand eine Übergangsrate von ca.  $148.000 \frac{\text{Übergänge}}{\text{s}}$  (= Lebensdauer von 6,75  $\mu\text{s}$ ) besitzt und daher das Molekül phosphoresziert.

Aufbauend auf dieser Arbeit lassen sich noch viele weitere quantenchemische Studien durchführen, die zu einem tieferen Verständnis der Eigenschaften des betrachteten metallorganischen Platinkomplexes führen. Dazu zählt beispielsweise die Berechnung der Franck-Condon-Emissionsspektren. Ergänzende Berechnungen könnten sich auch auf die Abhängigkeit der Moleküleigenschaften von externen Einflüssen beziehen. Darunter fallen zum einen Studien zu Temperaturabhängigkeiten der Eigenschaften des Platinkomplexes. Zum anderen ist auch die Abhängigkeit des Moleküls von seiner Umgebung von Bedeutung. Sowohl die Energie als auch das Spektrum und die Struktur zeigen Veränderungen durch Einflüsse der Umgebung. Dazu zählt beispielsweise auch die Beobachtung, dass  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in Lösungsmitteln, wie z.B. n-Oktan, spektroskopische Daten liefert, die eher der  $C_{2v}$ -Symmetrie als der  $C_2$ -Symmetrie entsprechen [7].

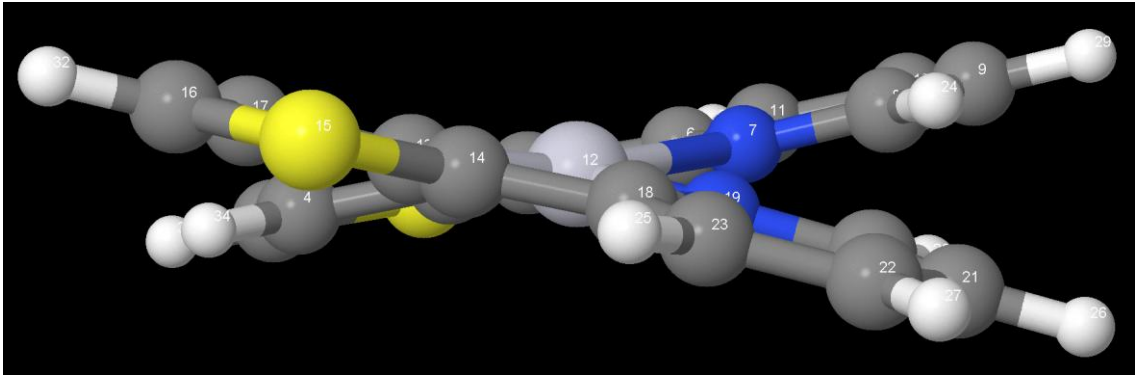
Zusätzliche Rechnungen, die zu genaueren Ergebnissen führen, wären die Geometrieoptimierung weiterer niedrigliegender Zustände. Dabei ist vor allem der  $S_1$ -Zustand von Interesse, der zusammen mit den beiden schon optimierten Triplettzuständen  $T_1$  und  $T_2$  für das Inter-System-Crossing wichtig ist.

**Literaturverzeichnis**

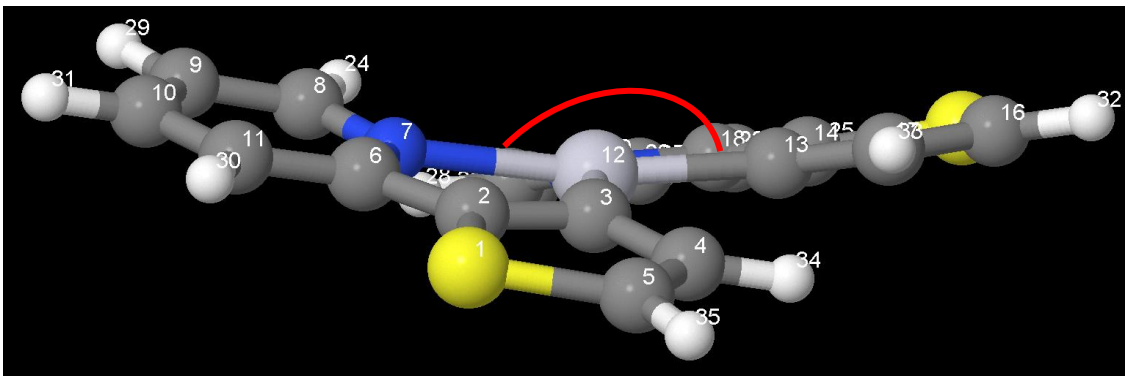
- [1] M. Kanellos. Tripping the lights organic. [http://news.cnet.com/Tripping-the-lights-organic/2100-1008\\_3-6111872.html](http://news.cnet.com/Tripping-the-lights-organic/2100-1008_3-6111872.html), 05.09.2006. (abgerufen am 09.12.2012)
- [2] N. N. Greenwood, A. Earnshaw. Chemie der Elemente. 1. korrigierter Nachdruck. VCH, Weinheim, 1990.
- [3] J. A. Gareth Williams, S. Develay, D. L. Rochester, L. Murphy. Optimising the luminescence of platinum(II) complexes and their application in organic light emitting devices (OLEDs). *Coordination Chemistry Reviews* 252: 2596-2611, 2008.
- [4] L. Chassot, A. von Zelewsky, D. Sandrini, M. Maestri, V. Balzani. Photochemical Preparation of Luminescent Platinum (IV) Complexes via Oxidative Addition on Luminescent Platinum(II) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 108: 6084-6085, 1986.
- [5] K. Leo, B. Lüssem, S. Reineke, A. Polte. Leuchtende Zukunft für effiziente weiße OLEDs. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2010.
- [6] J. A. Rowehl. OLEDs: Modifiability and Applications. 3.063 – Polymer Physics, 2007.
- [7] H. Yersin, W. J. Finkenzeller. Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [8] H. Yersin. Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties. *Top. Curr. Chem.* 241: 1-26, 2004.
- [9] H. Yersin. The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs. *Coordination Chemistry Reviews* 255: 2622-2652, 2011.
- [10] E. Meister. Grundpraktikum Physikalische Chemie. 2. Auflage. Vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich, 2012.
- [11] H. Haken, H. C. Wolf. Molekülphysik und Quantenchemie. 5. Auflage. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [12] P. W. Atkins. Quanten. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1993.
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136: 864-871, 1964.
- [14] I. N. Levine. Quantum Chemistry. 5<sup>th</sup> Edition. Prentice-Hall Inc, New Jersey, 2000.
- [15] S. Grimme, M. Waletzke. A combination of Kohn-Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. *J. Chem. Phys.* 111: 5645-5655, 1999.
- [16] M. R. Silva-Junior, M. Schreiber, S.P.A. Sauer, W. Thiel. Benchmarks for electronically excited states: Time-dependent density functional theory and density functional theory based multireference configuration interaction. *J. Chem. Phys.* 129: 104103, 2008.

- [17] A. Heil. Quantenchemische Studie des Einflusses der Fluorsubstitution auf die Absorption und Emission von  $\text{Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ . [http://www.theochem.hhu.de/fileadmin/redaktion/Fakultaeten/Mathematisch-Naturwissenschaftliche\\_Fakultaet/Chemie/Theo\\_Chem/Abschlussarbeiten/Bachelorarbeit\\_Adrian\\_Heil.pdf](http://www.theochem.hhu.de/fileadmin/redaktion/Fakultaeten/Mathematisch-Naturwissenschaftliche_Fakultaet/Chemie/Theo_Chem/Abschlussarbeiten/Bachelorarbeit_Adrian_Heil.pdf) (abgerufen am 09.12.2012)
- [18] K. Gollnisch. bisher nicht veröffentlicht
- [19] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß. Energy-adjusted pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theor Chim Acta* 77: 123-141, 1990.
- [20] <http://www.cup.uni-muenchen.de/ch/compchem/energy/dft1.html> (abgerufen am 09.12.2012)
- [21] C. Adamo, V. Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* 110: 6158-6170, 1999.
- [22] TURBOMOLE V 6.3. TURBOMOLE GmbH, Karlsruhe, 2011. erhältlich unter <http://www.turbomole.com>.
- [23] S. Grimme. Proper. Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1995-2000.
- [24] M. Maestri, V. Balzani, C. Deuschel-Cornioley, A. von Zelewsky. Photochemistry and Luminescence of Cyclometallated Complexes. in: D. H. Volman, G. S. Hammond, D. C. Neckers (Eds.), *Advances in Photochemistry*, vol. 17, S.1, Wiley, New York, 1992.
- [25] T. Matsushita, T. Asada, S. Koseki. Relativistic Study on Emission Mechanism in Palladium and Platin Complexes. *J. Phys. Chem. A* 110: 13295-13302, 2006.
- [26] J. Breu, K.-J. Range, A. von Zelewsky, H. Yersin. Arene-Arene Stacking in cis-Bis[2-(thienyl- $\text{C}^3$ )pyridine-N]platinum(II). *Acta. Cryst. C* 53: 562-565, 1997.
- [27] H. Yersin, D. Donges. Low-Lying Electronic States and Photophysical Properties of Organometallic Pd(II) and Pt(II) Compounds. *Modern Research Trends Presented in Detailed Case Studies. Top. Curr. Chem.* 214: 81-186, 2001.
- [28] K. Pierloot, A. Ceulemans. Electronic Spectra of the cyclometalated Complexes  $\text{M}(2\text{-thienylpyridine})_2$  with  $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ : A Theoretical Study. *J. Phys. Chem A* 104: 4374-4382, 2000.
- [29] L. Chassot, A. von Zelewsky. Cyclometalated Complexes of Platinum(II): Homoleptic Compounds with Aromatic C,N Ligands. *Inorg. Chem.* 26: 2814-2818, 1987.
- [30] M. Maestri, D. Sandrini, V. Balzani, L. Chassot, P. Jolliet, A. von Zelewsky. Luminescence of Ortho-Metallated Platinum(II) Complexes. *Chem. Phys. Lett.* 122: 375-379, 1985.

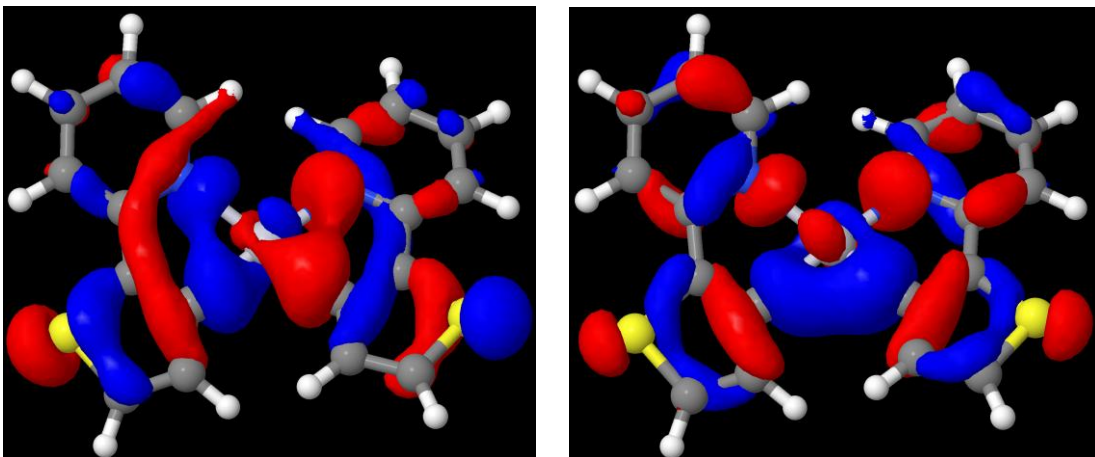
**A ANHANG** Abbildungen



**Abbildung A 1:** Singulett-Geometrie von Pt(thpy)<sub>2</sub> Seitenansicht Diederwinkel



**Abbildung A 2:** Singulett-Geometrie von Pt(thpy)<sub>2</sub> Seitenansicht Winkel N(7)-Pt(12)-C(13)



**Abbildung A 3:** HOMO-11 (links) und HOMO-10 (rechts) von Pt(thpy)<sub>2</sub> in der Singulett-Geometrie

A Anhang Abbildungen

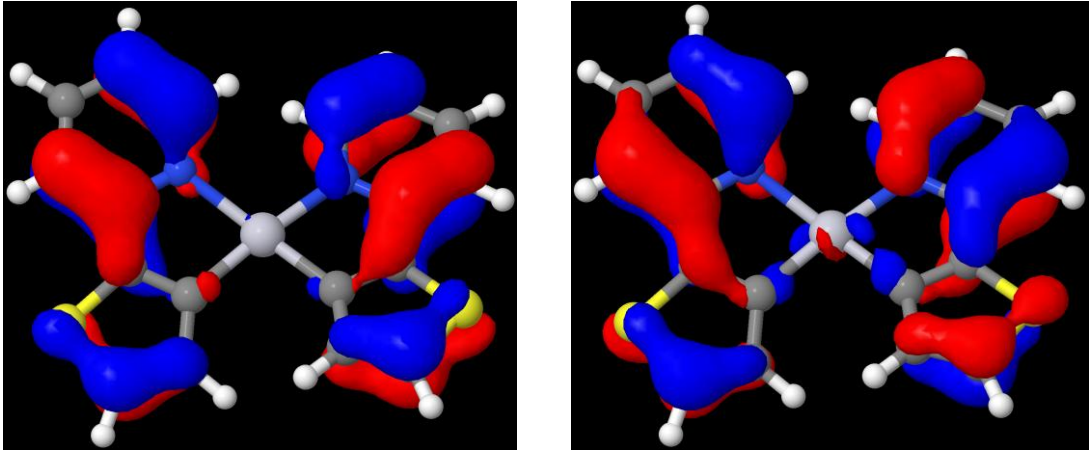


Abbildung A 4: HOMO-9 (links) und HOMO-8 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der Singulett-Geometrie

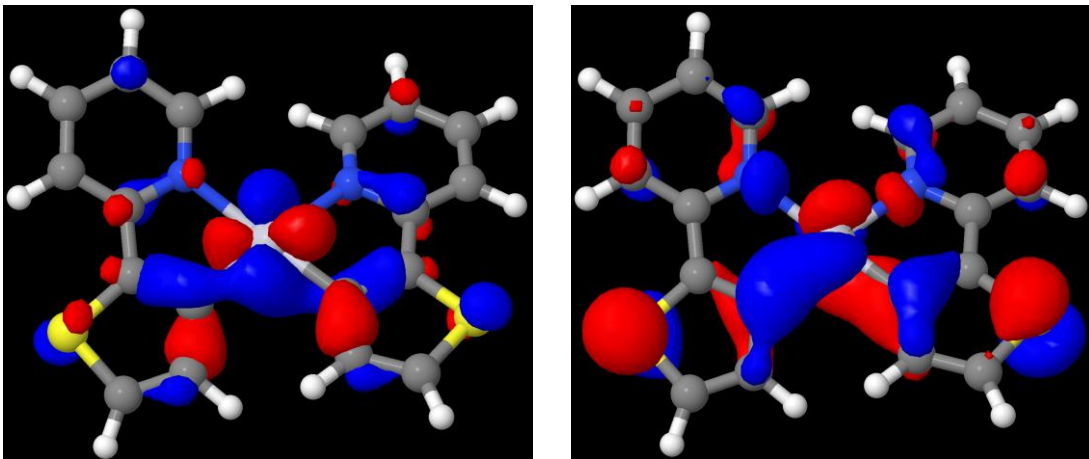


Abbildung A 5: HOMO-7 (links) und HOMO-6 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der Singulett-Geometrie

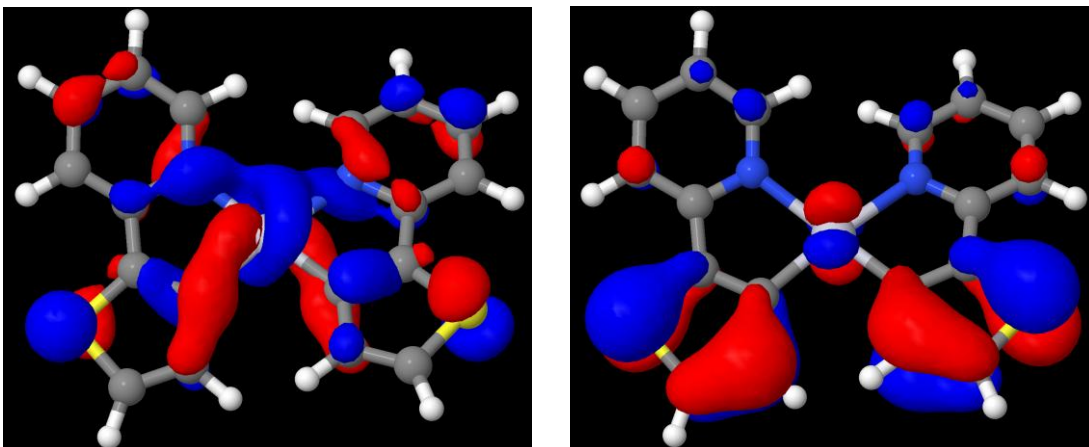


Abbildung A 6: HOMO-5 (links) und HOMO-4 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der Singulett-Geometrie

A Anhang Abbildungen

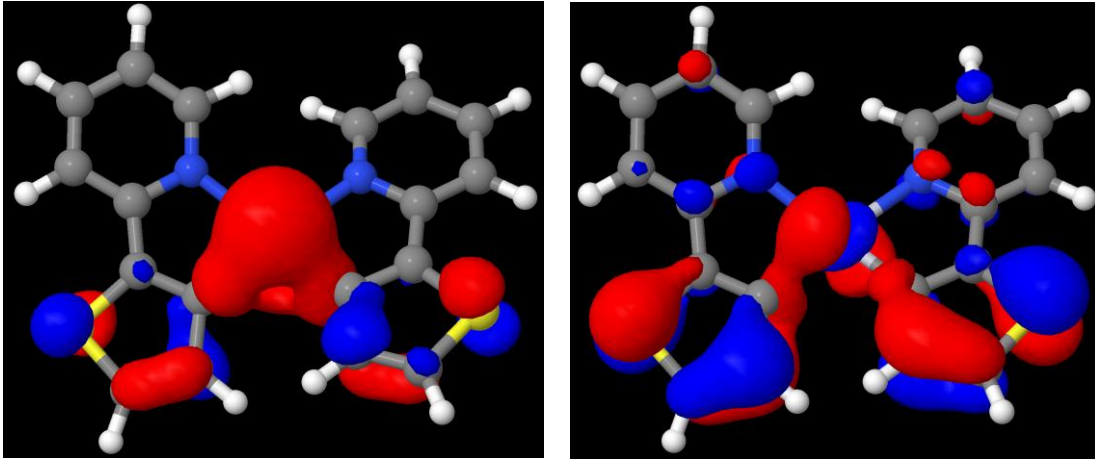


Abbildung A 7: HOMO-3 (links) HOMO-2 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der Singulett-Geometrie

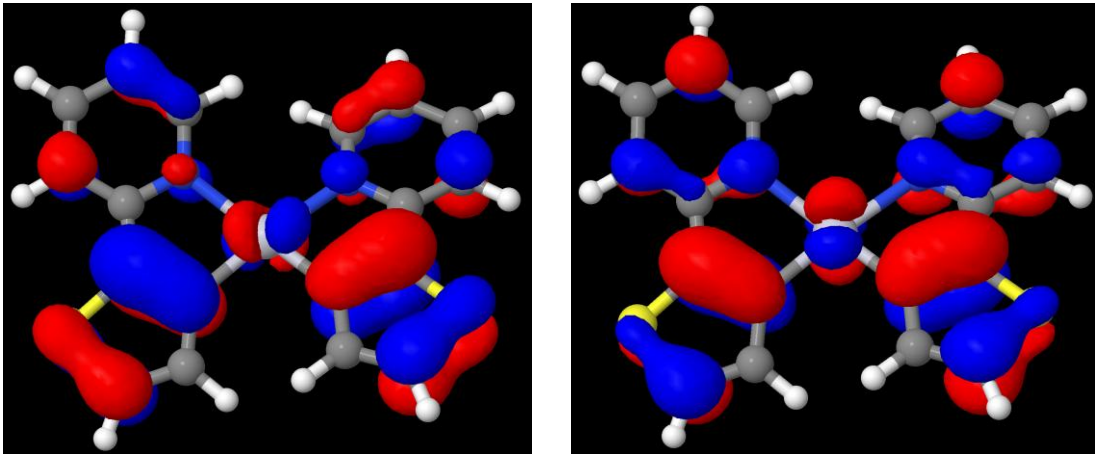


Abbildung A 8: HOMO-1 (links) und HOMO (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der Singulett-Geometrie

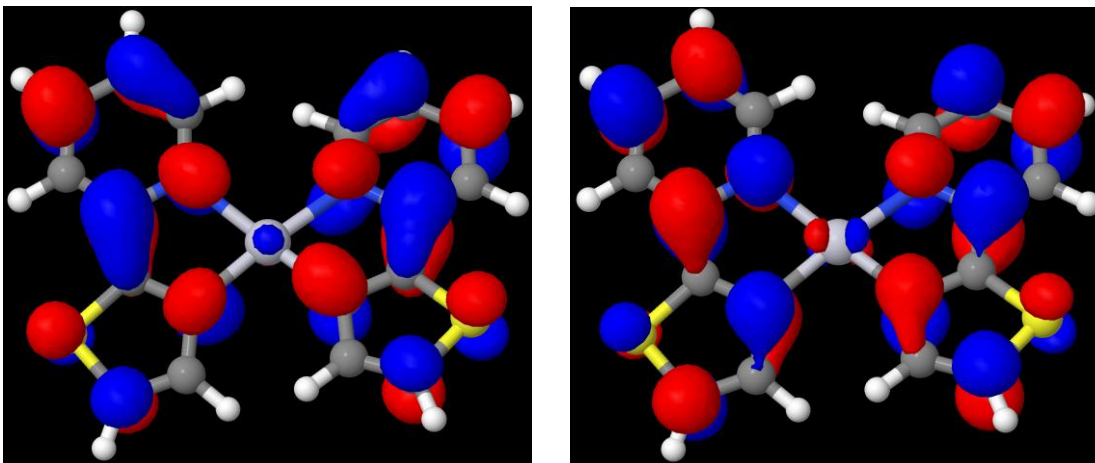


Abbildung A 9: LUMO (links) und LUMO+1 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der Singulett-Geometrie

A Anhang Abbildungen

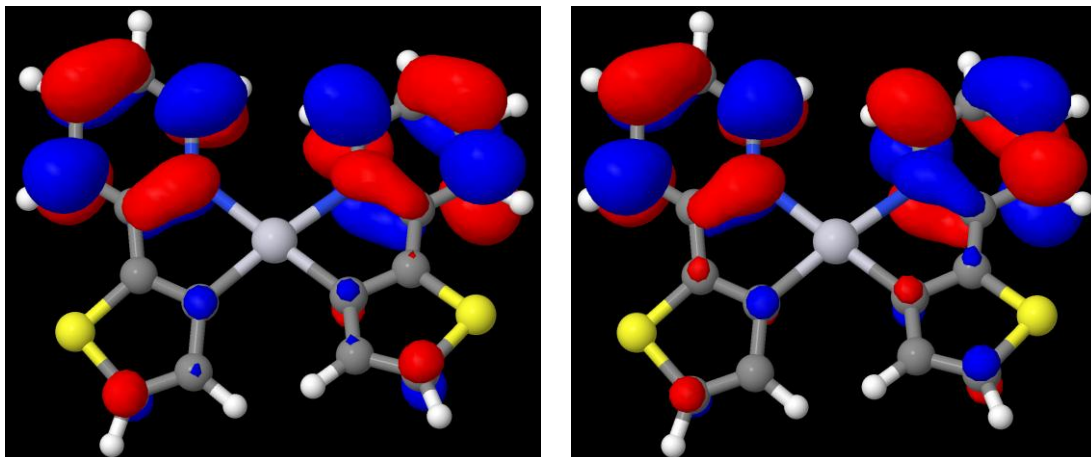


Abbildung A 10: LUMO+2 (links) und LUMO+3 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der Singulett-Geometrie

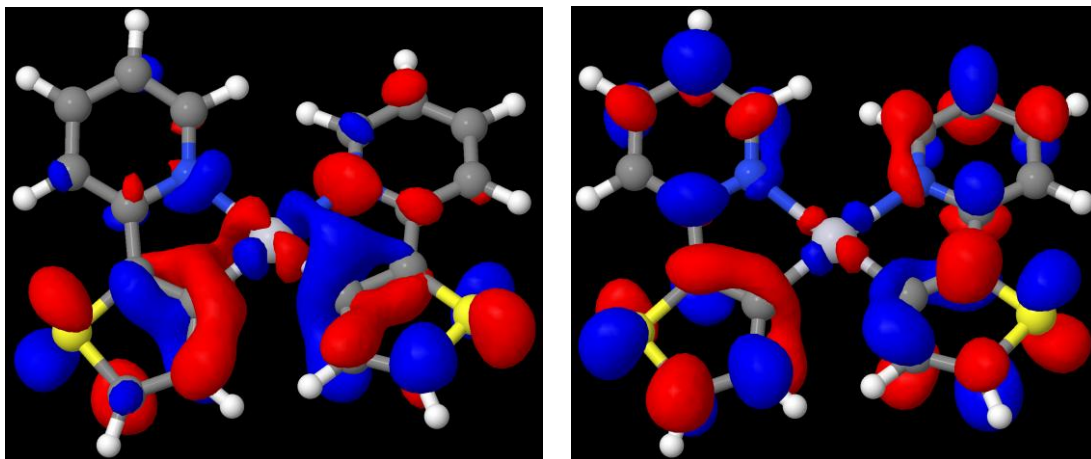


Abbildung A 11: LUMO+4 (links) und LUMO+5 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der Singulett-Geometrie

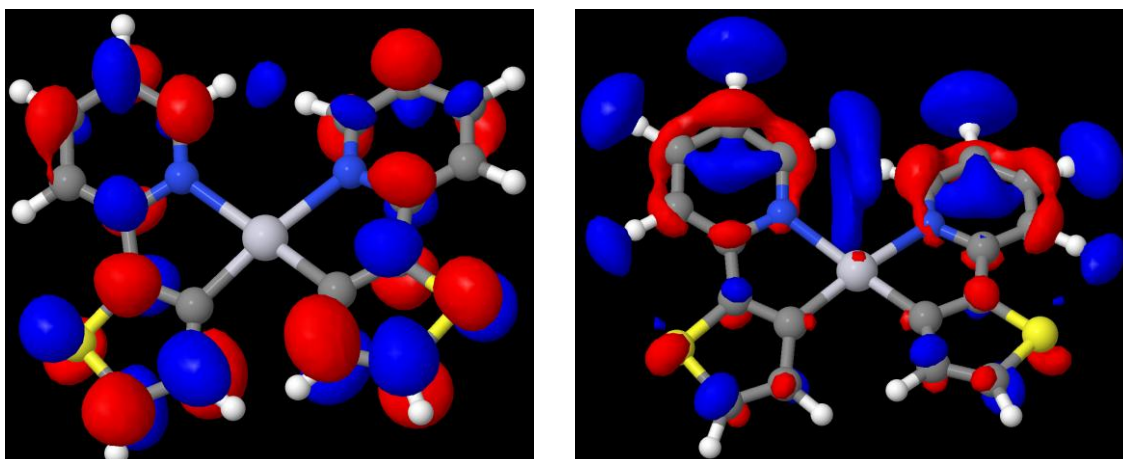


Abbildung A 12: LUMO+6 (links) und LUMO+7 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der Singulett-Geometrie

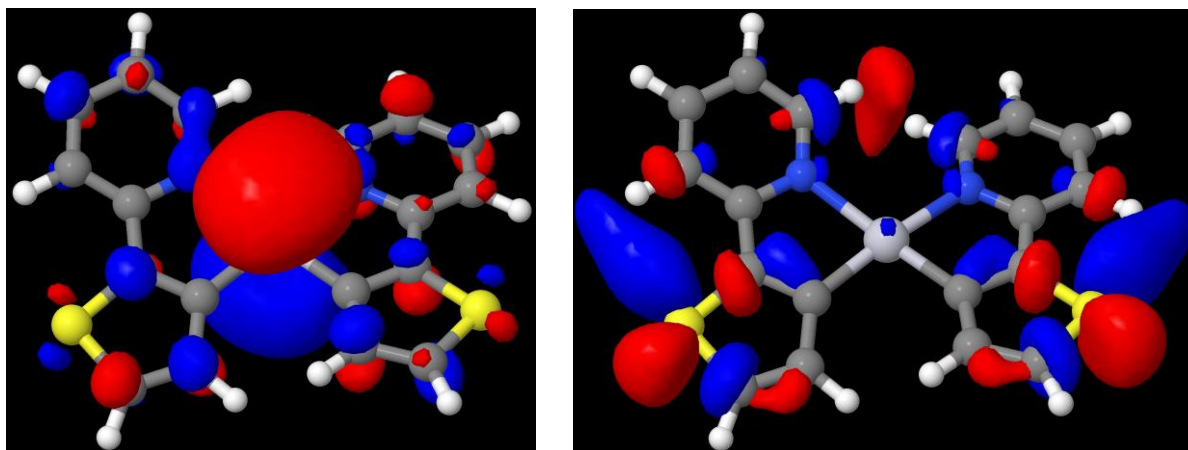


Abbildung A 13: LUMO+8 (links) und LUMO+9 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der Singulett-Geometrie

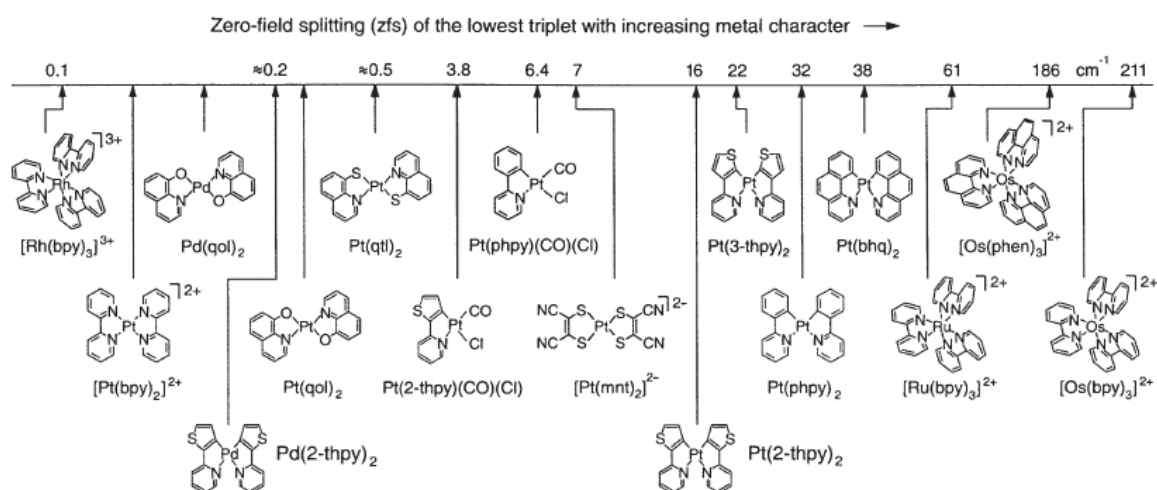


Fig. 1. The compounds are arranged according to an increasing total zero-field splitting (zfs) of the lowest excited triplet. This splitting reflects the size of metal participation (MLCT and/or d-orbital character) in the corresponding wavefunctions

Abbildung A 14: Einfluss der Ligandenfeldaufspaltung auf den Charakter des Triplett-Übergangs [27]

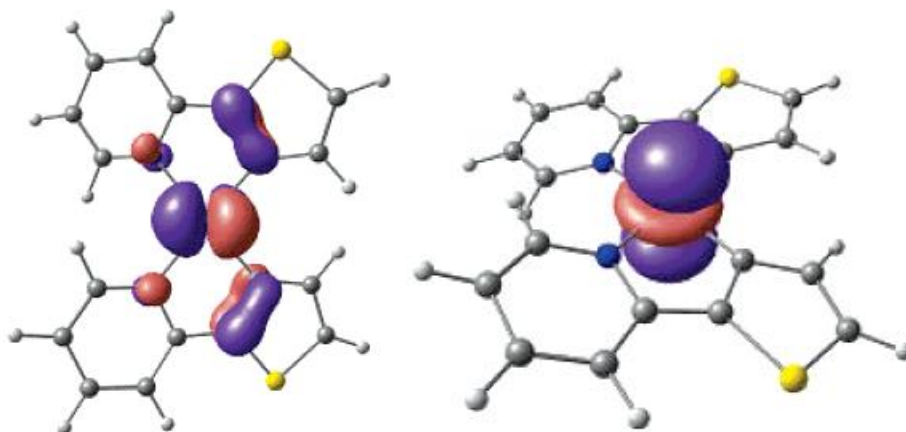


Abbildung A 15: HOMO-2 (links) und HOMO-1 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  gem. Matsushita et al. [25]

A Anhang Abbildungen

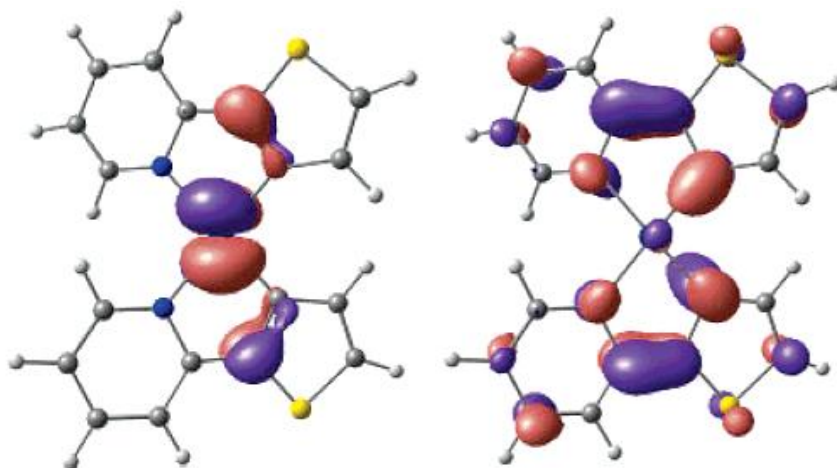


Abbildung A 16: HOMO (links) und LUMO (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  gem. Matsushita et al. [25]

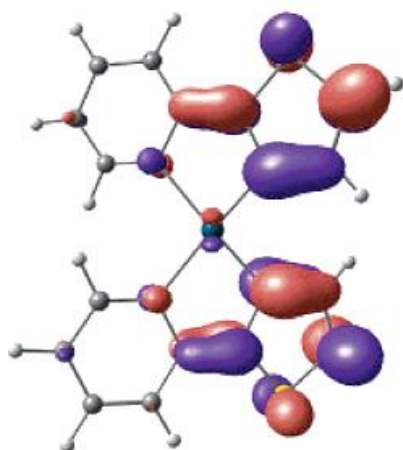


Abbildung A 17: LUMO+1 von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  gem. Matsushita et al. [25]

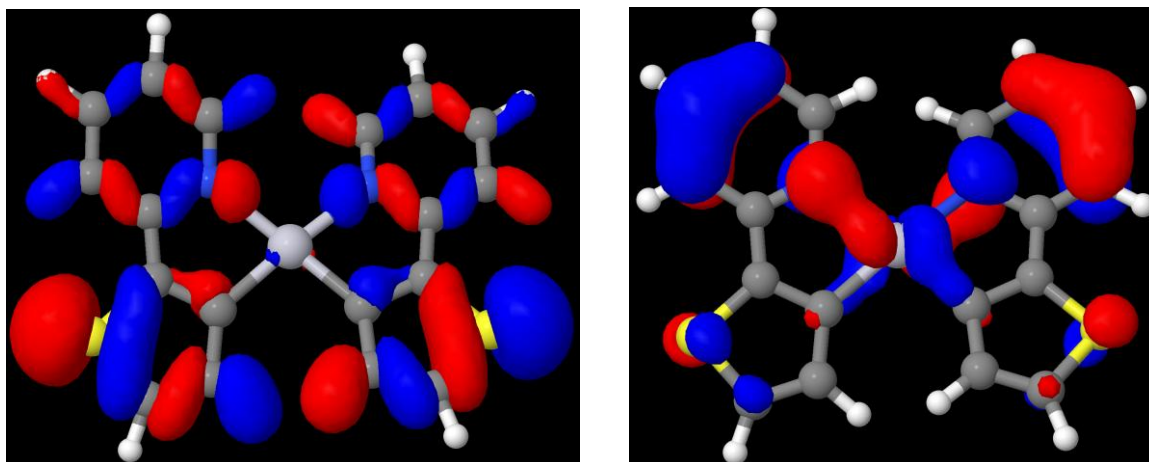


Abbildung A 18: HOMO-14 (links) und HOMO-13 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der  $T_A$ -Geometrie

A Anhang Abbildungen

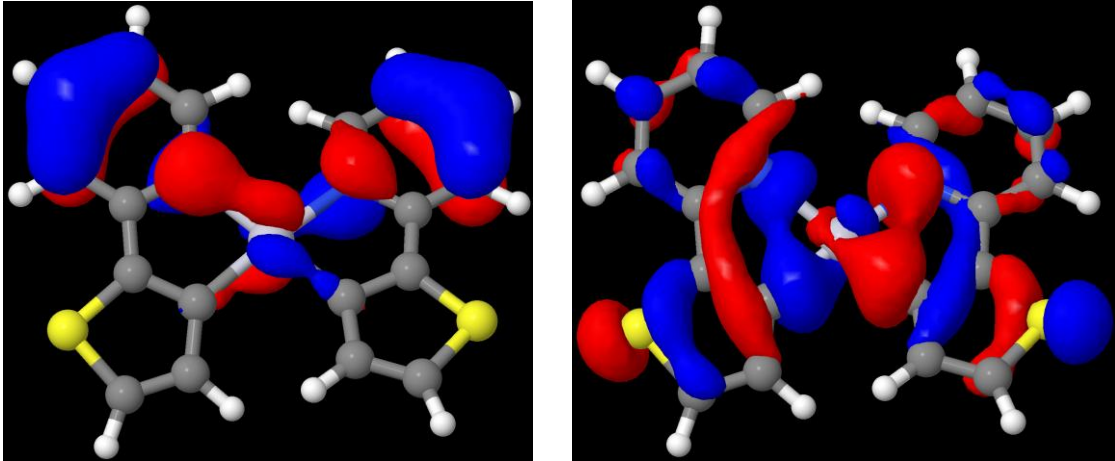


Abbildung A 19: HOMO-12 (links) und HOMO-11 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der  $T_A$ -Geometrie

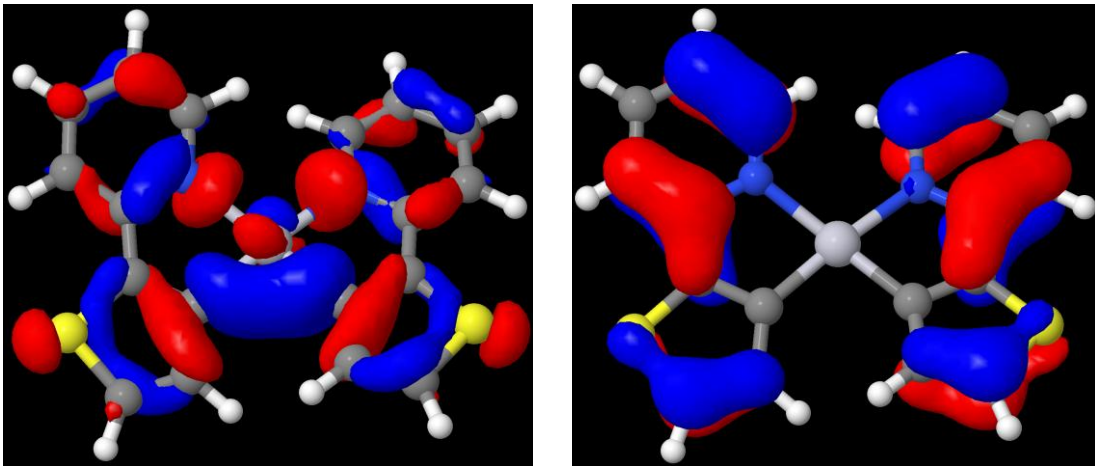


Abbildung A 20: HOMO-10 (links) und HOMO-9 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der  $T_A$ -Geometrie

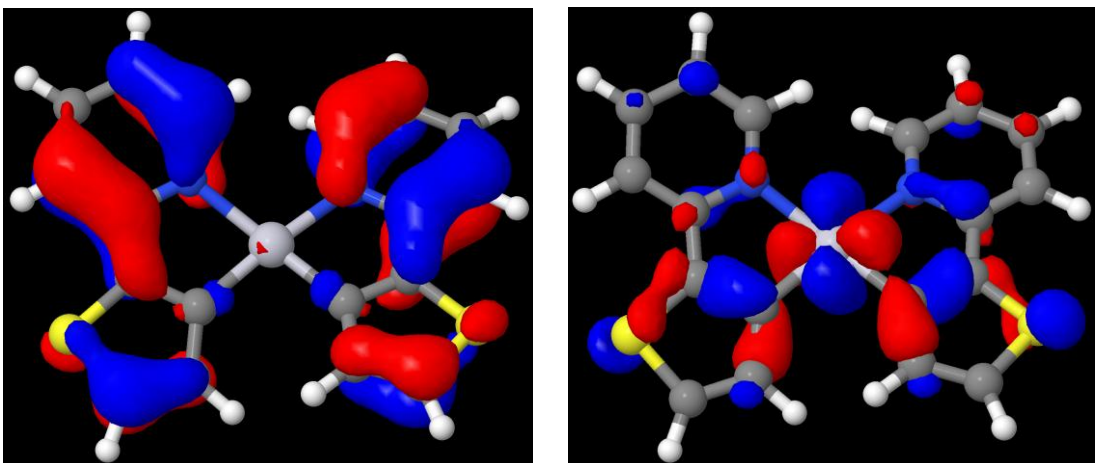


Abbildung A 21: HOMO-8 (links) und HOMO-7 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der  $T_A$ -Geometrie

A Anhang Abbildungen

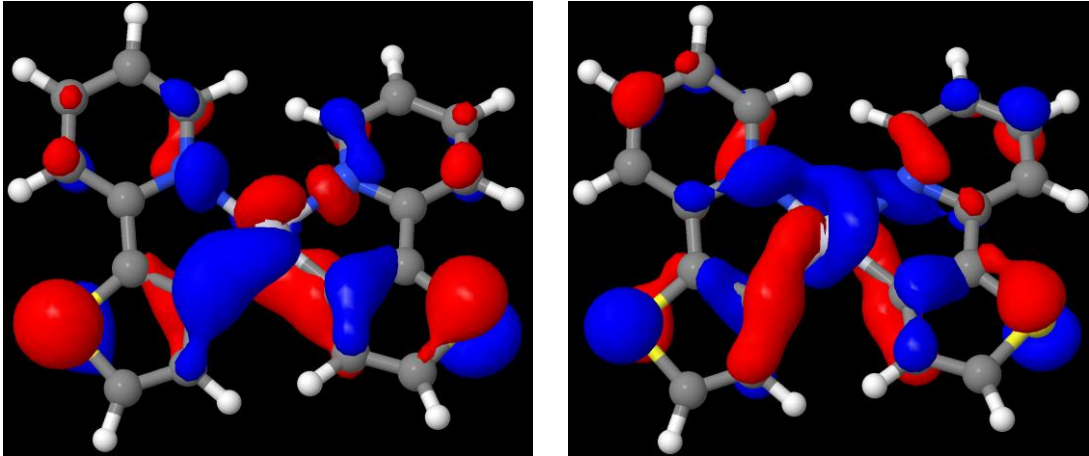


Abbildung A 22: HOMO-6 (links) und HOMO-5 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der  $T_A$ -Geometrie

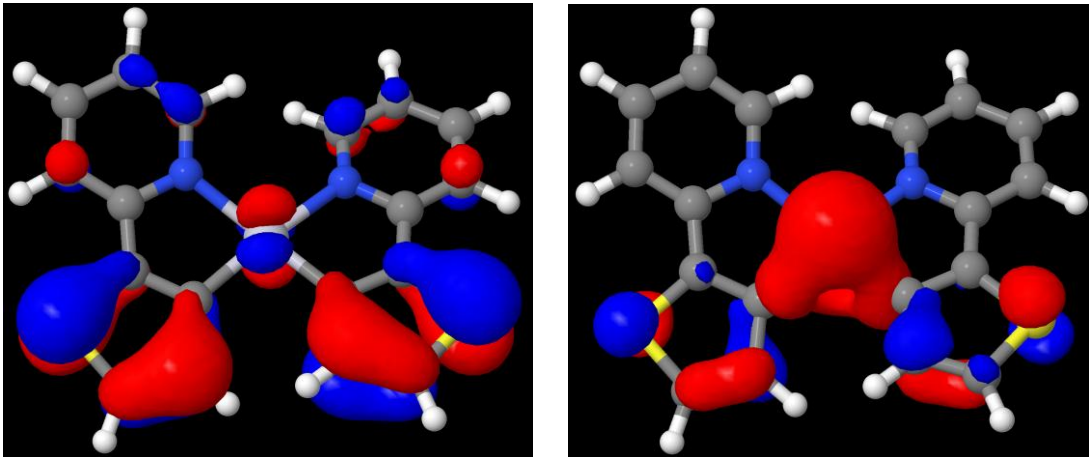


Abbildung A 23: HOMO-4 (links) und HOMO-3 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der  $T_A$ -Geometrie

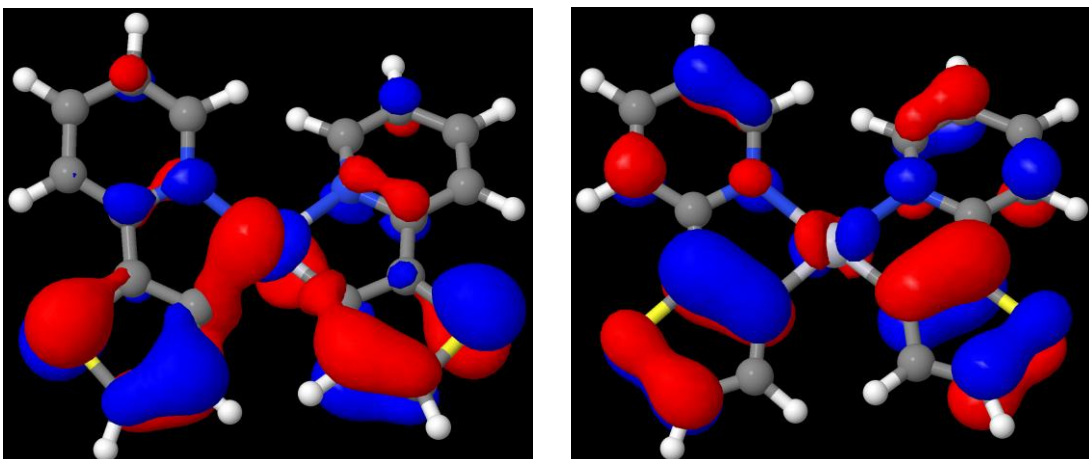


Abbildung A 24: HOMO-2 (links) und HOMO-1 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der  $T_A$ -Geometrie

A Anhang Abbildungen

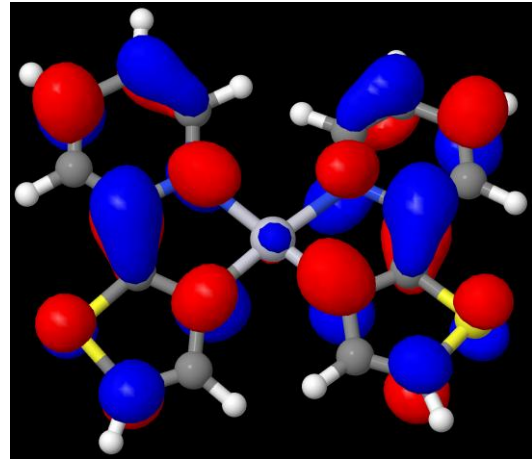
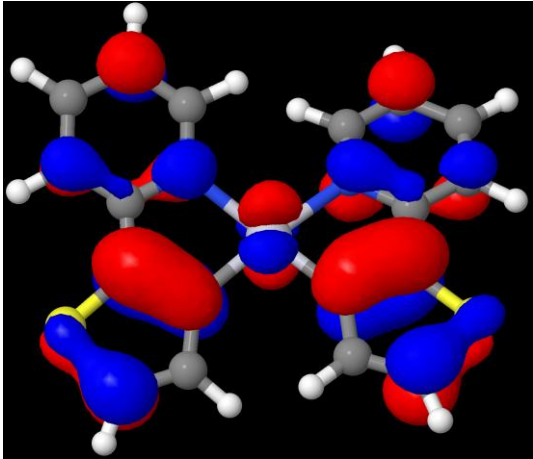


Abbildung A 25: HOMO (links) und LUMO (rechts) von Pt(thpy)<sub>2</sub> in der T<sub>A</sub>-Geometrie

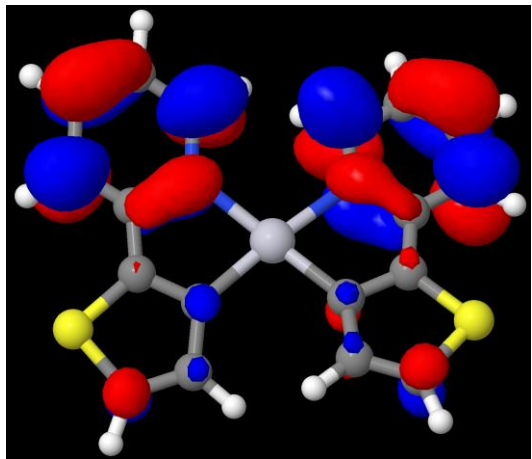
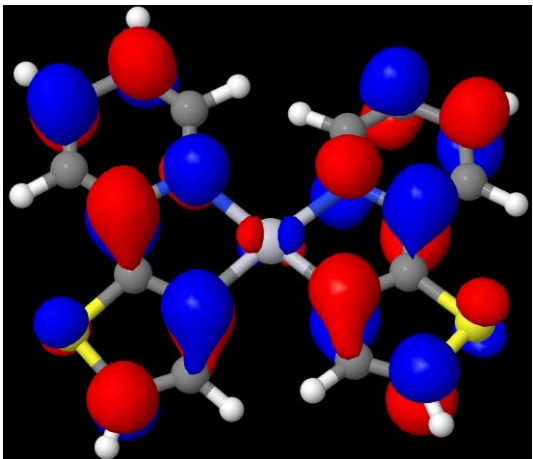


Abbildung A 26: LUMO+1 (links) und LUMO+2 (rechts) von Pt(thpy)<sub>2</sub> in der T<sub>A</sub>-Geometrie

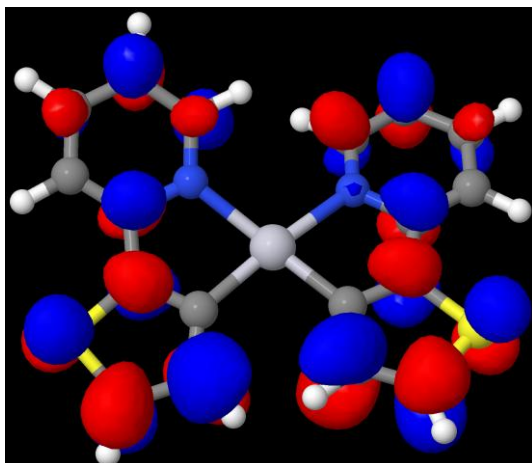
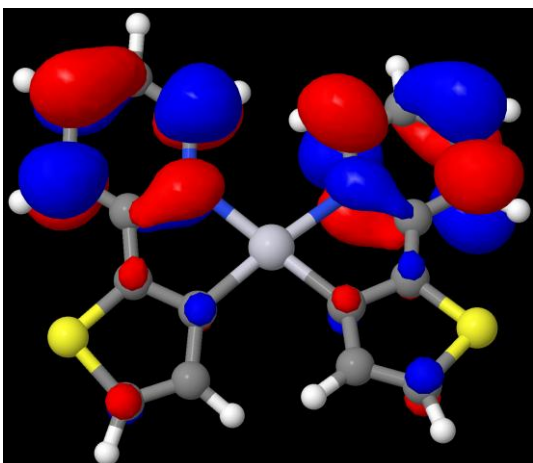


Abbildung A 27: LUMO+3 (links) und LUMO+4 (rechts) von Pt(thpy)<sub>2</sub> in der T<sub>A</sub>-Geometrie

A Anhang Abbildungen

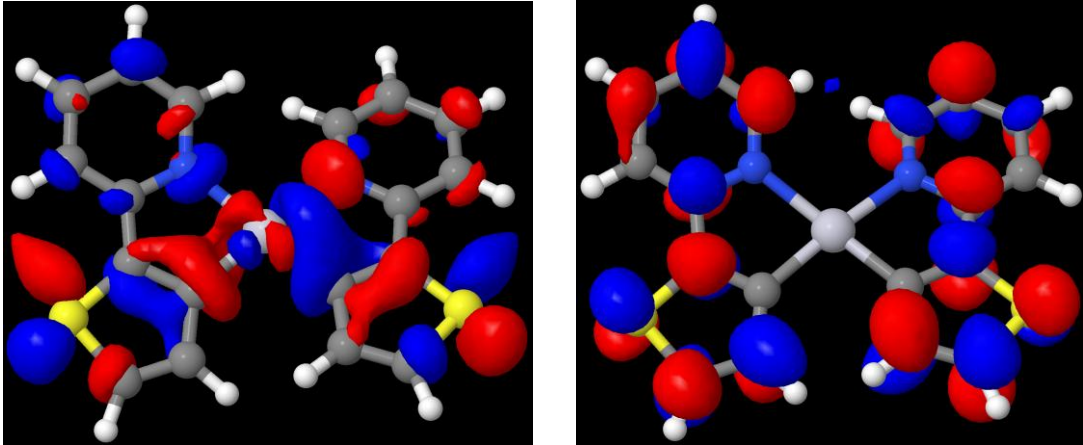


Abbildung A 28: LUMO+5 (links) und LUMO+6 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der  $T_A$ -Geometrie

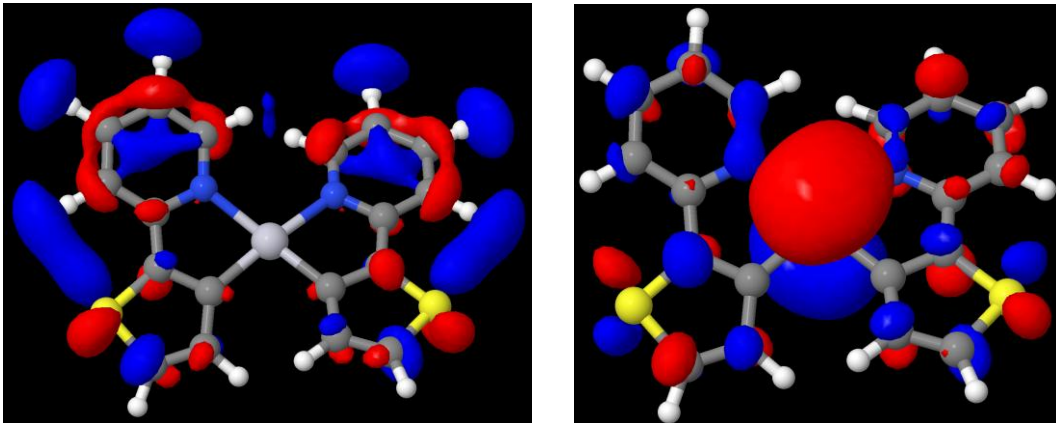


Abbildung A 29: LUMO+7 (links) und LUMO+8 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der  $T_A$ -Geometrie

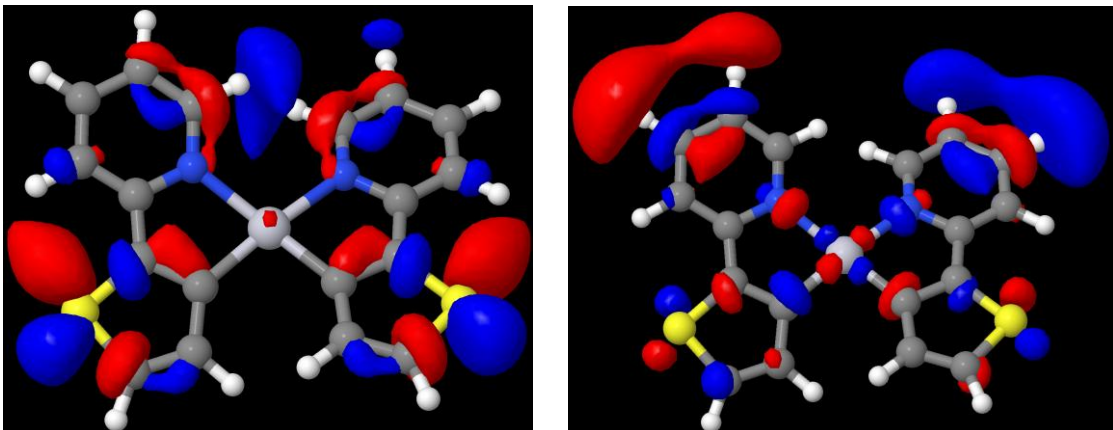


Abbildung A 30: LUMO+9 (links) und LUMO+10 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der  $T_A$ -Geometrie

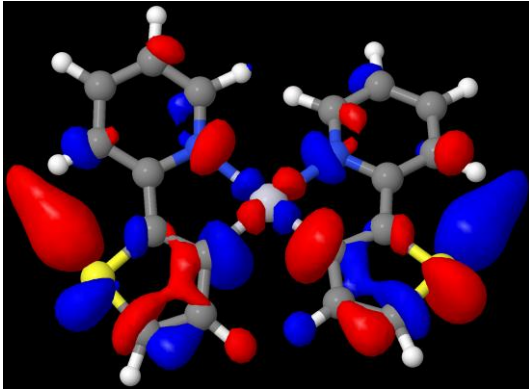


Abbildung A 31: LUMO+11 von Pt(thpy)<sub>2</sub> in der T<sub>A</sub>-Geometrie

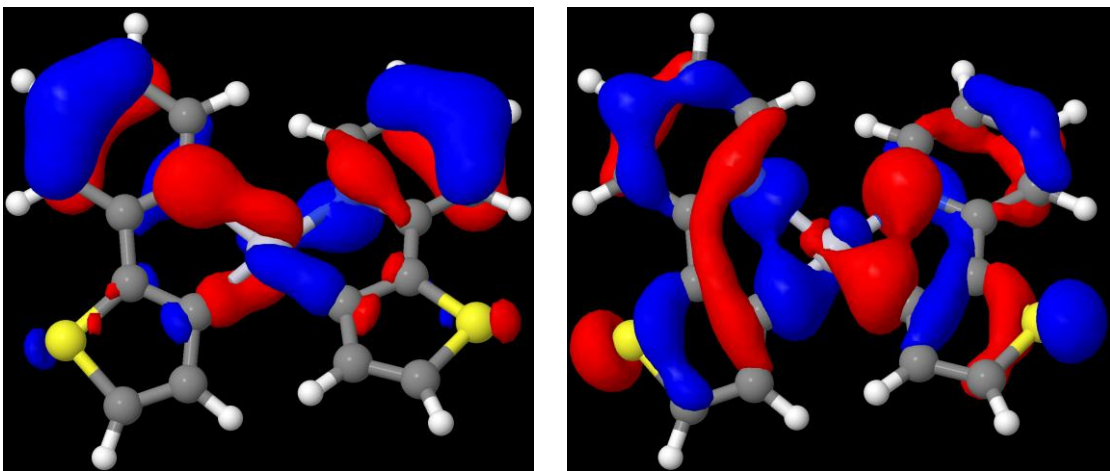


Abbildung A 32: HOMO-12 (links) und HOMO-11 (rechts) von Pt(thpy)<sub>2</sub> in der T<sub>B</sub>-Geometrie

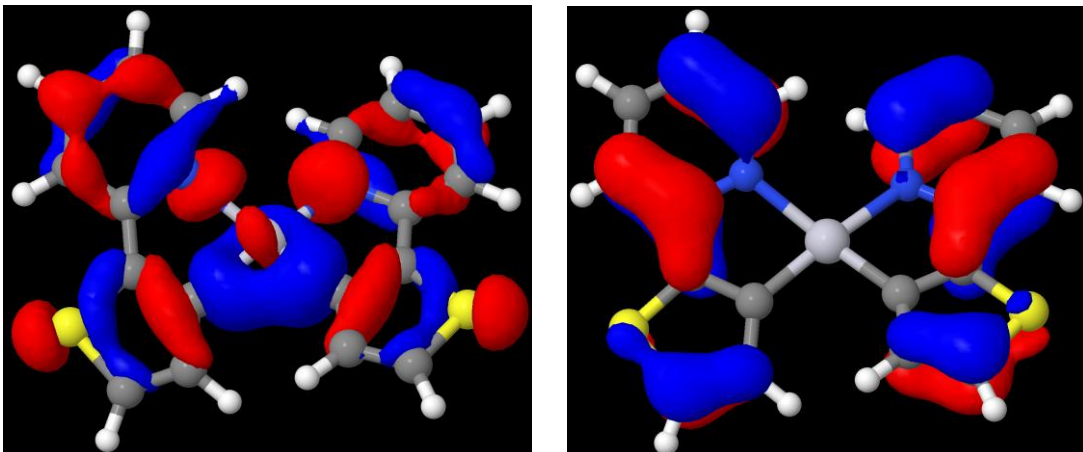


Abbildung A 33: HOMO-10 (links) und HOMO-9 (rechts) von Pt(thpy)<sub>2</sub> in der T<sub>B</sub>-Geometrie

A Anhang Abbildungen

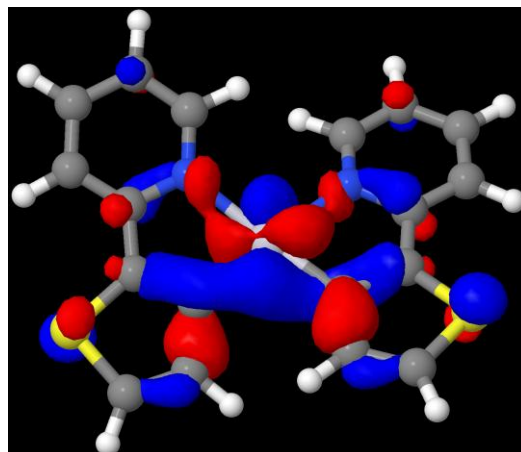
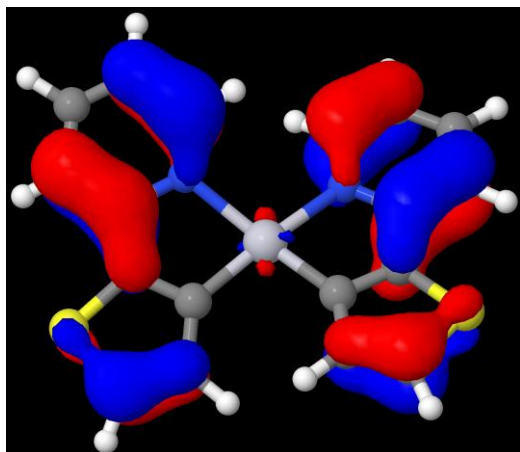


Abbildung A 34: HOMO-8 (links) und HOMO-7 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der  $T_B$ -Geometrie

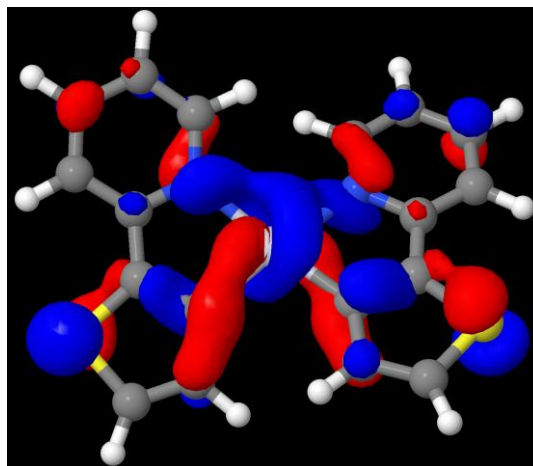
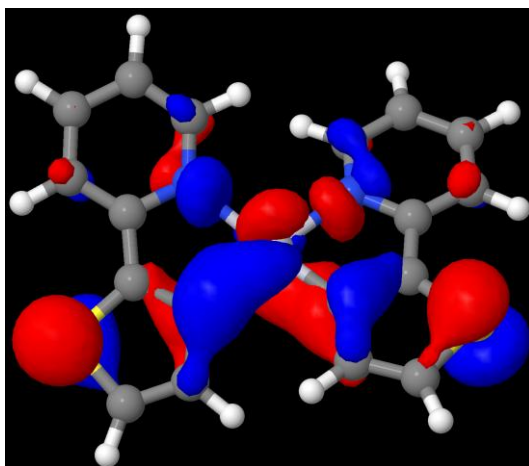


Abbildung A 35: HOMO-6 (links) und HOMO-5 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der  $T_B$ -Geometrie

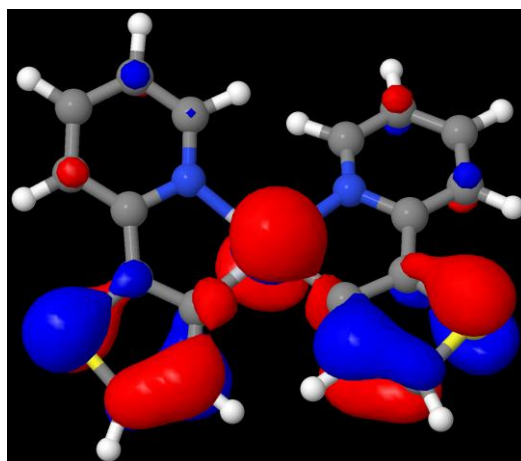
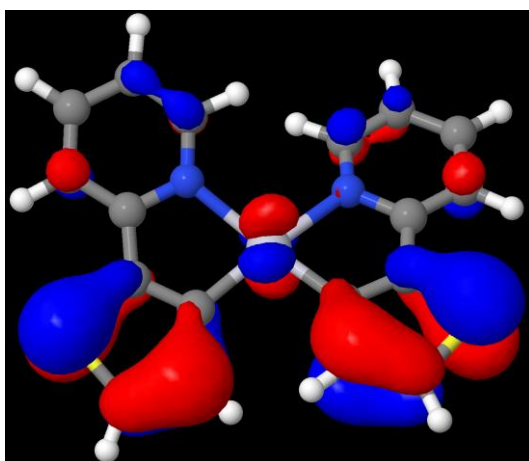


Abbildung A 36: HOMO-4 (links) und HOMO-3 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der  $T_B$ -Geometrie

A Anhang Abbildungen

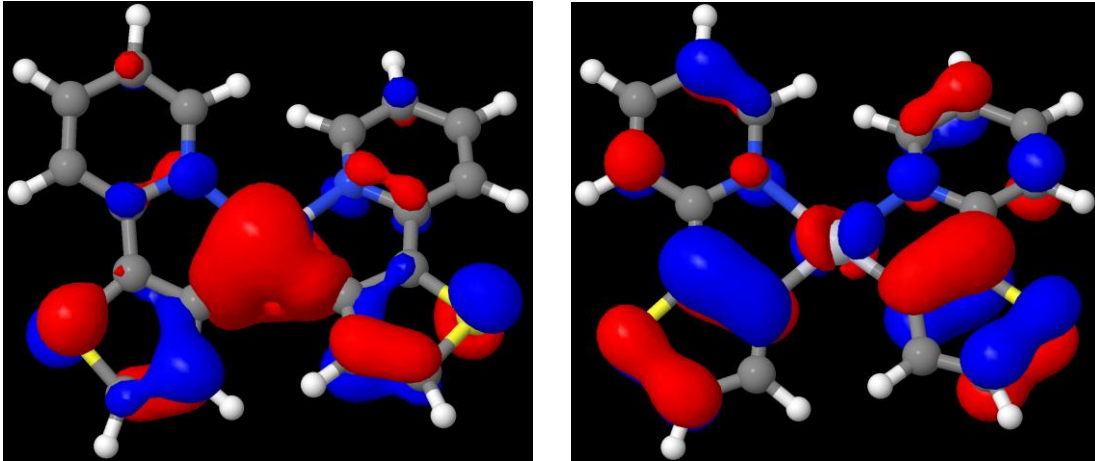


Abbildung A 37: HOMO-2 (links) und HOMO-1 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der  $T_B$ -Geometrie

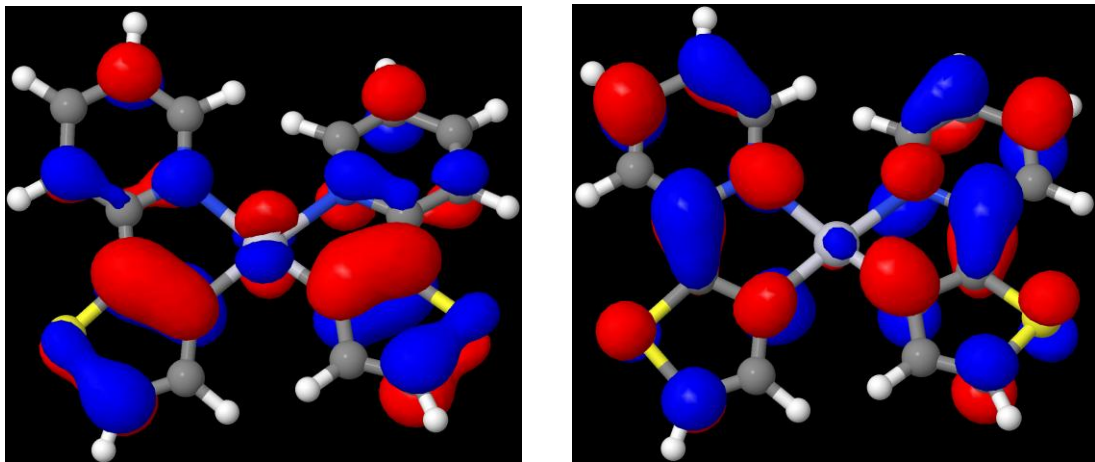


Abbildung A 38: HOMO (links) und LUMO (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der  $T_B$ -Geometrie

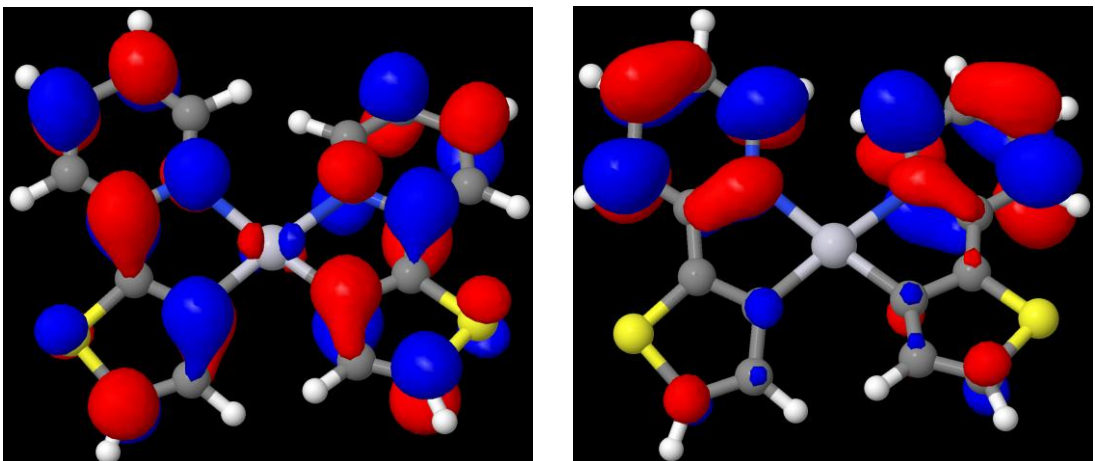


Abbildung A 39: LUMO+1 (links) und LUMO+2 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der  $T_B$ -Geometrie

A Anhang Abbildungen

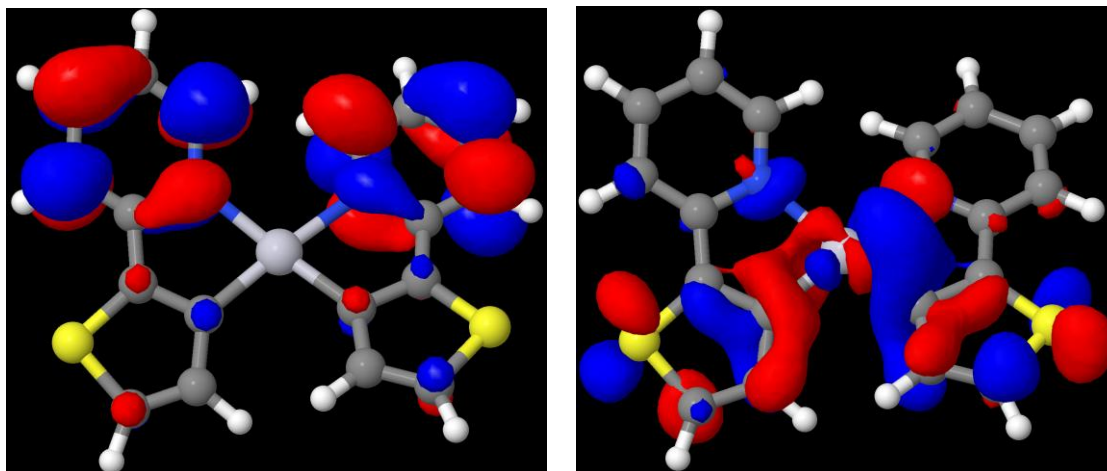


Abbildung A 40: LUMO+3 (links) und LUMO+4 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der  $T_B$ -Geometrie

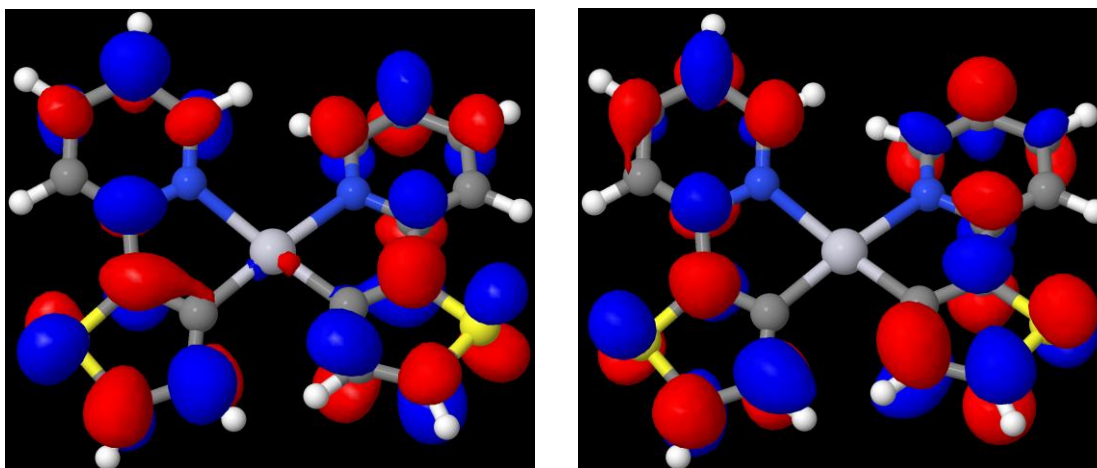


Abbildung A 41: LUMO+5 (links) und LUMO+6 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der  $T_B$ -Geometrie

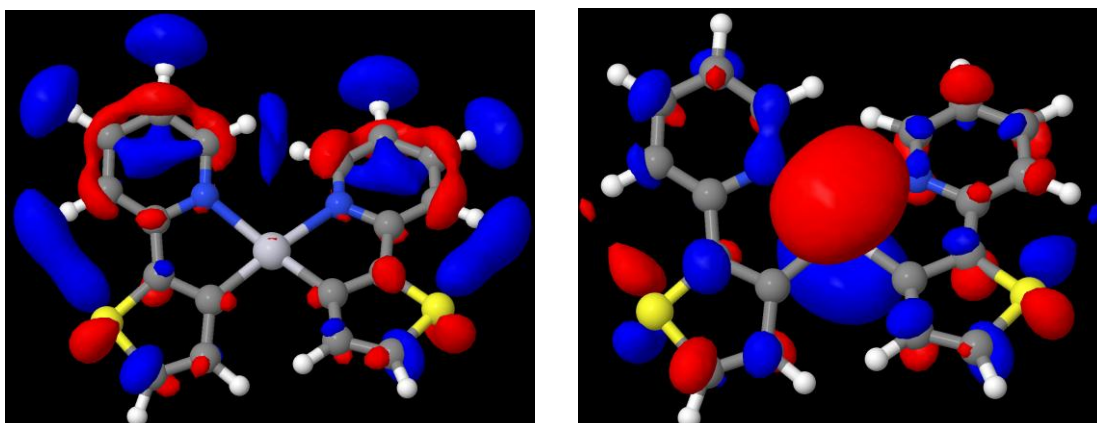


Abbildung A 42: LUMO+7 (links) und LUMO+8 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der  $T_B$ -Geometrie

A Anhang Abbildungen

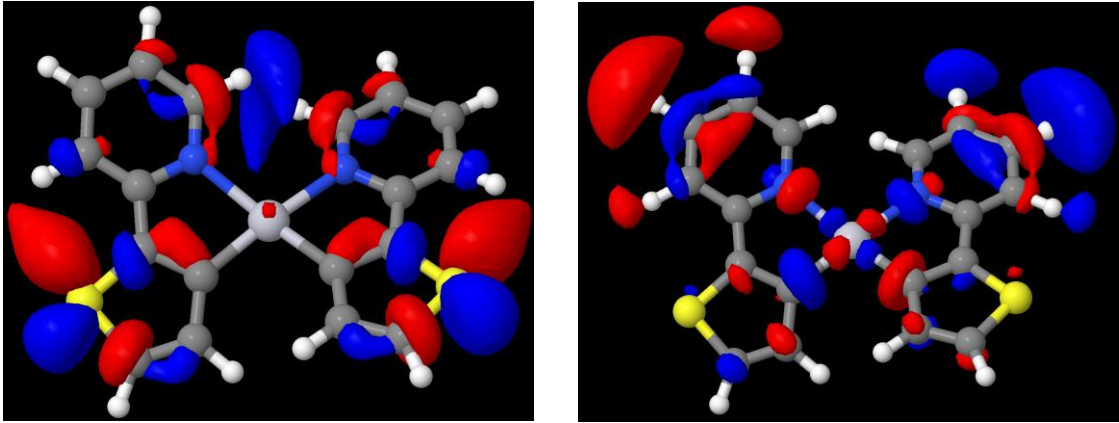


Abbildung A 43: LUMO+9 (links) und LUMO+10 (rechts) von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der  $T_B$ -Geometrie

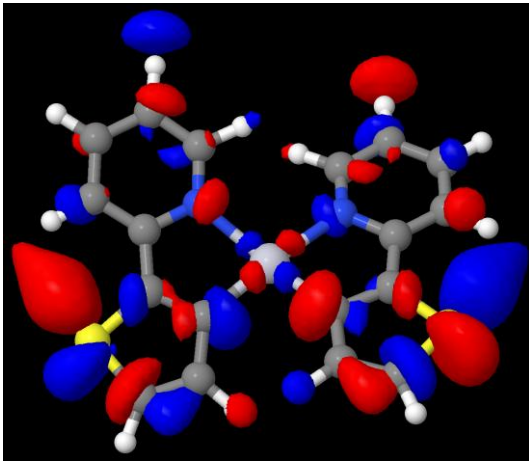


Abbildung A 44: LUMO+11 von  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  in der  $T_B$ -Geometrie

## B ANHANG Tabellen

Tabelle B 1: Vergleich der Bindungslängen (experimentell – theoretisch)

| Bindung      | theor. Länge<br>[Å] | exp. Länge<br>[Å] [26] |
|--------------|---------------------|------------------------|
| Pt(12)-N(7)  | 2,20                | 2,159                  |
| Pt(12)-N(19) | 2,20                | 2,161                  |
| Pt(12)-C(3)  | 1,99                | 1,986                  |
| Pt(12)-C(13) | 1,99                | 1,992                  |
| S(1)-C(2)    | 1,73                | 1,708                  |
| S(1)-C(5)    | 1,72                | 1,713                  |
| S(15)-C(14)  | 1,73                | 1,727                  |
| S(15)-C(16)  | 1,72                | 1,662                  |
| N(7)-C(6)    | 1,36                | 1,362                  |
| N(7)-C(8)    | 1,33                | 1,341                  |
| N(19)-C(18)  | 1,36                | 1,360                  |
| N(19)-C(20)  | 1,33                | 1,337                  |

Tabelle B 2: Vergleich der Bindungswinkel (experimentell – theoretisch)

| Winkel             | theor. Winkel<br>[°] | exp. Winkel<br>[°] [26] |
|--------------------|----------------------|-------------------------|
| N(7)-Pt(12)-N(19)  | 103,5                | 103,3                   |
| N(7)-Pt(12)-C(3)   | 79,3                 | 79,1                    |
| N(7)-Pt(12)-C(13)  | 169,5                | 177,3                   |
| N(19)-Pt(12)-C(3)  | 169,5                | 176,5                   |
| N(19)-Pt(12)-C(13) | 79,3                 | 79,4                    |
| C(3)-Pt(12)-C(13)  | 99,8                 | 98,2                    |
| C(2)-S(1)-C(5)     | 90,4                 | 89,7                    |
| C(14)-S(15)-C(16)  | 90,4                 | 90,9                    |
| Pt(12)-N(7)-C(6)   | 112,6                | 113,0                   |
| Pt(12)-N(7)-C(8)   | 127,9                | 130,0                   |
| C(6)-N(7)-C(8)     | 119,0                | 116,9                   |
| Pt(12)-N(19)-C(18) | 112,6                | 113,5                   |
| Pt(12)-N(19)-C(20) | 127,9                | 130,3                   |
| C(18)-N(19)-C(20)  | 119,0                | 116,1                   |
| N(7)-C(6)-C(11)    | 120,7                | 122,0                   |
| N(7)-C(6)-C(2)     | 113,4                | 112,9                   |
| N(7)-C(8)-C(9)     | 123,4                | 123,1                   |
| Pt(12)-C(3)-C(2)   | 114,4                | 115,3                   |
| Pt(12)-C(3)-C(4)   | 135,5                | 136,9                   |
| S(1)-C(2)-C(3)     | 113,6                | 115,2                   |
| S(1)-C(2)-C(6)     | 126,2                | 125,5                   |
| S(1)-C(5)-C(4)     | 112,7                | 112,6                   |
| N(19)-C(18)-C(23)  | 120,7                | 122,5                   |
| N(19)-C(18)-C(14)  | 113,4                | 111,4                   |
| N(19)-C(20)-C(21)  | 123,4                | 124,5                   |
| Pt(12)-C(13)-C(14) | 114,4                | 113,7                   |
| Pt(12)-C(13)-C(17) | 135,5                | 137,3                   |
| S(15)-C(14)-C(18)  | 126,2                | 124,7                   |
| S(15)-C(14)-C(13)  | 113,6                | 113,7                   |
| S(15)-C(16)-C(17)  | 112,7                | 113,2                   |

Tabelle B 3: Vergleich der Bindungslängen (Triplet – Singulett)

| <b>Bindung</b>                            | <b>theor. T<sub>A</sub>-<br/>Bindungslänge<br/>[Å]</b> | <b>theor. T<sub>B</sub>-<br/>Bindungslänge<br/>[Å]</b> | <b>theor. S<sub>0</sub>-<br/>Bindungslänge<br/>[Å]</b> |
|---|--|--|--|
| <b>Pt(12)-N(7)</b><br><b>Pt(12)-N(19)</b> | 2,13   | 2,18   | 2,20   |
| <b>Pt(12)-C(3)</b><br><b>Pt(12)-C(13)</b> | 1,97   | 1,96   | 1,99   |
| <b>S(1)-C(2)</b><br><b>S(15)-C(14)</b>    | 1,73   | 1,73   | 1,73   |
| <b>S(1)-C(5)</b><br><b>S(15)-C(16)</b>    | 1,74   | 1,74   | 1,72   |
| <b>N(7)-C(6)</b><br><b>N(19)-C(18)</b>    | 1,39   | 1,38   | 1,36   |
| <b>N(7)-C(8)</b><br><b>N(19)-C(20)</b>    | 1,35   | 1,34   | 1,33   |
| <b>C(2)-C(3)</b><br><b>C(13)-C(14)</b>    | 1,42   | 1,43   | 1,39   |
| <b>C(2)-C(6)</b><br><b>C(14)-C(18)</b>    | 1,41   | 1,42   | 1,44   |
| <b>C(6)-C(11)</b><br><b>C(18)-C(23)</b>   | 1,41   | 1,41   | 1,40   |
| <b>C(8)-C(9)</b><br><b>C(20)-C(21)</b>    | 1,38   | 1,39   | 1,39   |

Tabelle B 4: Vergleich der Bindungswinkel (Triplett – Singulett)

| Winkel             | theor. Winkel Triplett<br>$T_A$<br>[°] | theor. Winkel Triplett<br>$T_B$<br>[°] | theor. Winkel Singulett<br>[°] |
|--------------------|--|--|--------------------------------|
| N(7)-Pt(12)-N(19)  | 102,5                                  | 102,0                                  | 103,5                          |
| N(7)-Pt(12)-C(3)   | 80,6                                   | 80,1                                   | 79,3                           |
| N(7)-Pt(12)-C(13)  | 169,4                                  | 166,4                                  | 169,5                          |
| N(19)-Pt(12)-C(3)  | 169,4                                  | 166,4                                  | 169,5                          |
| N(19)-Pt(12)-C(13) | 80,6                                   | 80,1                                   | 79,3                           |
| C(3)-Pt(12)-C(13)  | 98,1                                   | 101,0                                  | 99,8                           |
| C(2)-S(1)-C(5)     | 90,3                                   | 90,6                                   | 90,4                           |
| C(14)-S(15)-C(16)  | 90,3                                   | 90,6                                   | 90,4                           |
| Pt(12)-N(7)-C(6)   | 113,1                                  | 112,8                                  | 112,6                          |
| Pt(12)-N(7)-C(8)   | 128,8                                  | 128,5                                  | 127,9                          |
| C(6)-N(7)-C(8)     | 117,7                                  | 118,5                                  | 119,0                          |
| Pt(12)-N(19)-C(18) | 113,1                                  | 112,8                                  | 112,6                          |
| Pt(12)-N(19)-C(20) | 128,8                                  | 128,5                                  | 127,9                          |
| C(18)-N(19)-C(20)  | 117,7                                  | 118,5                                  | 119,0                          |
| N(7)-C(6)-C(11)    | 120,8                                  | 120,8                                  | 120,7                          |
| N(7)-C(6)-C(2)     | 113,1                                  | 112,7                                  | 113,4                          |
| N(7)-C(8)-C(9)     | 123,8                                  | 123,6                                  | 123,4                          |
| Pt(12)-C(3)-C(2)   | 113,5                                  | 114,3                                  | 114,4                          |
| Pt(12)-C(3)-C(4)   | 136,7                                  | 135,4                                  | 135,5                          |
| S(1)-C(2)-C(3)     | 113,2                                  | 113,0                                  | 113,6                          |
| S(1)-C(2)-C(6)     | 127,2                                  | 127,0                                  | 126,2                          |
| S(1)-C(5)-C(4)     | 113,0                                  | 112,7                                  | 112,7                          |
| N(19)-C(18)-C(23)  | 120,8                                  | 120,8                                  | 120,7                          |
| N(19)-C(18)-C(14)  | 113,1                                  | 112,7                                  | 113,4                          |
| N(19)-C(20)-C(21)  | 123,8                                  | 123,6                                  | 123,4                          |
| Pt(12)-C(13)-C(14) | 113,5                                  | 114,3                                  | 114,4                          |
| Pt(12)-C(13)-C(17) | 136,7                                  | 135,4                                  | 135,5                          |
| S(15)-C(14)-C(18)  | 127,2                                  | 127,0                                  | 126,2                          |
| S(15)-C(14)-C(13)  | 113,2                                  | 113,0                                  | 113,6                          |
| S(15)-C(16)-C(17)  | 113,0                                  | 112,7                                  | 112,7                          |

Tabelle B 5: Vergleich der Diederwinkel (Triplett – Singulett)

| Diederwinkel            | theor. Diederwinkel<br>Triplett $T_A$<br>[°] | theor. Diederwinkel<br>Triplett $T_B$<br>[°] | theor. Diederwinkel<br>Singulett<br>[°] |
|-------------------------|--|--|---|
| C(8)-N(7)-Pt(12)-N(19)  | 18,9   | 20,2   | 19,0                                    |
| C(17)-C(13)-Pt(12)-C(3) | 16,0   | 20,2   | 17,1                                    |

Tabelle B 6: Singulett-Anregungen von Pt(thpy)<sub>2</sub> (Anteile, Konfiguration, Energie, Intensität und Dipolmoment) ausgehend von der Singulett-Geometrie

| Anregung          | Beitrag zur Wellenfunktion | Konfiguration   | $\Delta E$ [eV] | Oszillatorstärke f(L) | Dipolmoment [Debye] |
|-------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------|---------------------|
| 1 <sup>1</sup> A  | 0,92                       | GS              | 0,00            | -                     | 4,41                |
| 2 <sup>1</sup> A  | 0,72                       | HOMO → LUMO     | 2,83            | 0,0483                | 0,80                |
| 1 <sup>1</sup> B  | 0,69                       | HOMO-1 → LUMO   | 3,01            | 0,1249                | 0,82                |
| 2 <sup>1</sup> B  | 0,50                       | HOMO-3 → LUMO   | 3,26            | 0,0492                | 1,77                |
|                   | 0,33                       | HOMO-2 → LUMO   |                 |                       |                     |
| 3 <sup>1</sup> B  | 0,58                       | HOMO → LUMO+1   | 3,50            | 0,0277                | 1,29                |
| 3 <sup>1</sup> A  | 0,36                       | HOMO-1 → LUMO+1 | 3,59            | 0,1146                | 0,38                |
|                   | 0,20                       | HOMO → LUMO+2   |                 |                       |                     |
| 4 <sup>1</sup> B  | 0,32                       | HOMO → LUMO+3   | 3,76            | 0,2920                | 0,53                |
|                   | 0,16                       | HOMO-2 → LUMO   |                 |                       |                     |
|                   | 0,14                       | HOMO-1 → LUMO+2 |                 |                       |                     |
| 4 <sup>1</sup> A  | 0,53                       | HOMO-3 → LUMO+1 | 3,77            | 0,0092                | 1,41                |
|                   | 0,20                       | HOMO-2 → LUMO+1 |                 |                       |                     |
| 5 <sup>1</sup> A  | 0,26                       | HOMO-1 → LUMO+1 | 3,85            | 0,0001                | 0,64                |
|                   | 0,25                       | HOMO-4 → LUMO   |                 |                       |                     |
|                   | 0,15                       | HOMO-2 → LUMO+1 |                 |                       |                     |
| 5 <sup>1</sup> B  | 0,20                       | HOMO-2 → LUMO   | 3,96            | 0,0254                | 1,14                |
|                   | 0,17                       | HOMO → LUMO+3   |                 |                       |                     |
|                   | 0,15                       | HOMO-3 → LUMO   |                 |                       |                     |
|                   | 0,12                       | HOMO-1 → LUMO+2 |                 |                       |                     |
| 6 <sup>1</sup> A  | 0,17                       | HOMO-4 → LUMO   | 4,01            | 0,3640                | 0,97                |
|                   | 0,14                       | HOMO-1 → LUMO+3 |                 |                       |                     |
|                   | 0,13                       | HOMO → LUMO+2   |                 |                       |                     |
| 7 <sup>1</sup> A  | 0,27                       | HOMO → LUMO+4   | 4,06            | 0,1768                | 2,85                |
| 6 <sup>1</sup> B  | 0,45                       | HOMO-1 → LUMO+2 | 4,18            | 0,0020                | 1,15                |
|                   | 0,18                       | HOMO → LUMO+3   |                 |                       |                     |
| 8 <sup>1</sup> A  | 0,44                       | HOMO-1 → LUMO+3 | 4,21            | 0,0668                | 1,67                |
|                   | 0,21                       | HOMO → LUMO+2   |                 |                       |                     |
| 7 <sup>1</sup> B  | 0,22                       | HOMO-3 → LUMO+4 | 4,29            | 0,0227                | 3,29                |
|                   | 0,15                       | HOMO-3 → LUMO+2 |                 |                       |                     |
|                   | 0,13                       | HOMO-2 → LUMO+4 |                 |                       |                     |
| 8 <sup>1</sup> B  | 0,39                       | HOMO-1 → LUMO+4 | 4,30            | 0,0035                | 4,62                |
| 9 <sup>1</sup> B  | 0,34                       | HOMO-3 → LUMO+2 | 4,32            | 0,0164                | 0,43                |
|                   | 0,21                       | HOMO-2 → LUMO+2 |                 |                       |                     |
| 9 <sup>1</sup> A  | 0,47                       | HOMO-3 → LUMO+3 | 4,34            | 0,0286                | 1,08                |
|                   | 0,32                       | HOMO-2 → LUMO+3 |                 |                       |                     |
| 10 <sup>1</sup> B | 0,45                       | HOMO-5 → LUMO   | 4,45            | 0,0016                | 1,35                |
|                   | 0,25                       | HOMO-7 → LUMO   |                 |                       |                     |
| 10 <sup>1</sup> A | 0,25                       | HOMO-2 → LUMO+1 | 4,64            | 0,0338                | 0,34                |
|                   | 0,13                       | HOMO-3 → LUMO+1 |                 |                       |                     |
| 11 <sup>1</sup> B | 0,19                       | HOMO-4 → LUMO+3 | 4,66            | 0,0005                | 1,23                |
|                   | 0,16                       | HOMO-4 → LUMO+1 |                 |                       |                     |
|                   | 0,11                       | HOMO-3 → LUMO+2 |                 |                       |                     |
| 11 <sup>1</sup> A | 0,21                       | HOMO-4 → LUMO+2 | 4,70            | 0,0028                | 1,74                |
|                   | 0,14                       | HOMO-3 → LUMO+3 |                 |                       |                     |
|                   | 0,12                       | HOMO-2 → LUMO+3 |                 |                       |                     |

B Anhang Tabellen

|                        |                      |   |      |        |      |
|------------------------|----------------------|---|------|--------|------|
| <b>12<sup>1</sup>B</b> | 0,26<br>0,14<br>0,10 | HOMO-4 → LUMO+1<br>HOMO-7 → LUMO<br>HOMO-4 → LUMO+3                           | 4,71 | 0,0057 | 0,77 |
| <b>12<sup>1</sup>A</b> | 0,27<br>0,16         | HOMO-6 → LUMO<br>HOMO-5 → LUMO+1  | 4,89 | 0,0253 | 0,13 |
| <b>13<sup>1</sup>A</b> | 0,20<br>0,15<br>0,13 | HOMO-1, HOMO → LUMO,<br>LUMO+1<br>HOMO-6 → LUMO<br>HOMO, HOMO → LUMO,<br>LUMO | 4,96 | 0,0023 | 0,71 |
| <b>13<sup>1</sup>B</b> | 0,28<br>0,18         | HOMO-7 → LUMO<br>HOMO-5 → LUMO  | 4,96 | 0,0054 | 0,95 |
| <b>14<sup>1</sup>B</b> | 0,20<br>0,19         | HOMO-5 → LUMO+4<br>HOMO-7 → LUMO+4  | 5,07 | 0,0108 | 4,29 |
| <b>14<sup>1</sup>A</b> | 0,17<br>0,13         | HOMO-9 → LUMO<br>HOMO → LUMO+5  | 5,08 | 0,0645 | 3,01 |
| <b>15<sup>1</sup>A</b> | 0,29<br>0,15<br>0,12 | HOMO-7 → LUMO+1<br>HOMO-5 → LUMO+1<br>HOMO-6 → LUMO                           | 5,11 | 0,0107 | 0,45 |
| <b>15<sup>1</sup>B</b> | 0,21<br>0,11         | HOMO-8 → LUMO<br>HOMO → LUMO+6  | 5,13 | 0,0017 | 2,28 |
| <b>16<sup>1</sup>B</b> | 0,22<br>0,14         | HOMO-10 → LUMO<br>HOMO-4 → LUMO+3   | 5,22 | 0,0023 | 0,01 |
| <b>16<sup>1</sup>A</b> | 0,26<br>0,12<br>0,11 | HOMO-4 → LUMO+2<br>HOMO-5 → LUMO+3<br>HOMO-2 → LUMO+3                         | 5,26 | 0,0324 | 2,12 |
| <b>17<sup>1</sup>B</b> | 0,37<br>0,14         | HOMO-10 → LUMO<br>HOMO-4 → LUMO+3   | 5,30 | 0,0134 | 0,49 |
| <b>17<sup>1</sup>A</b> | 0,49                 | HOMO-11 → LUMO  | 5,43 | 0,0141 | 1,35 |
| <b>18<sup>1</sup>A</b> | 0,13<br>0,10         | HOMO-9 → LUMO<br>HOMO → LUMO+5  | 5,50 | 0,0001 | 1,08 |
| <b>18<sup>1</sup>B</b> | 0,12                 | HOMO-8 → LUMO   | 5,50 | 0,0041 | 1,12 |
| <b>19<sup>1</sup>A</b> | 0,17<br>0,13         | HOMO-4 → LUMO+4<br>HOMO → LUMO+4  | 5,51 | 0,0059 | 3,87 |
| <b>19<sup>1</sup>B</b> | 0,13<br>0,11         | HOMO → LUMO+9<br>HOMO-2 → LUMO+4  | 5,55 | 0,0034 | 4,28 |
| <b>20<sup>1</sup>B</b> | 0,26<br>0,14<br>0,11 | HOMO-6 → LUMO+1<br>HOMO-5 → LUMO+2<br>HOMO-7 → LUMO+2                         | 5,59 | 0,0237 | 0,44 |
| <b>20<sup>1</sup>A</b> | 0,28<br>0,26         | HOMO-7 → LUMO+3<br>HOMO-5 → LUMO+1  | 5,65 | 0,0165 | 0,52 |
| <b>21<sup>1</sup>A</b> | 0,19<br>0,14<br>0,12 | HOMO-7 → LUMO+1<br>HOMO-10 → LUMO+1<br>HOMO-5 → LUMO+1                        | 5,67 | 0,0000 | 0,21 |

Tabelle B 7: Triplett-Anregungen von Pt(thpy)<sub>2</sub> (Anteile, Konfiguration, Energie, Intensität und Dipolmoment) ausgehend von der Singulett-Geometrie

| Anregung               | Beitrag zur Wellenfunktion   | Konfiguration  | $\Delta E$ [eV] | Oszillatorstärke f(L) | Dipolmoment [Debye] |
|------------------------|------------------------------|--|-----------------|-----------------------|---------------------|
| <b>1<sup>3</sup>A</b>  | 0,65<br>0,17                 | HOMO → LUMO<br>HOMO-1 → LUMO+1                                       | 2,34            | -                     | 2,70                |
| <b>1<sup>3</sup>B</b>  | 0,57<br>0,27                 | HOMO-1 → LUMO<br>HOMO → LUMO+1                                       | 2,41            | 0,0001                | 2,82                |
| <b>2<sup>3</sup>B</b>  | 0,40<br>0,39                 | HOMO-2 → LUMO<br>HOMO-3 → LUMO                                       | 3,07            | 0,0013                | 1,90                |
| <b>2<sup>3</sup>A</b>  | 0,22<br>0,19<br>0,11<br>0,11 | HOMO-4 → LUMO<br>HOMO → LUMO+2<br>HOMO-1 → LUMO+1<br>HOMO-1 → LUMO+3 | 3,19            | 0,0056                | 1,35                |
| <b>3<sup>3</sup>B</b>  | 0,23<br>0,15<br>0,14         | HOMO-3 → LUMO<br>HOMO → LUMO+1<br>HOMO-1 → LUMO                      | 3,20            | 0,0107                | 1,50                |
| <b>4<sup>3</sup>B</b>  | 0,35<br>0,26<br>0,12         | HOMO → LUMO+3<br>HOMO-1 → LUMO+2<br>HOMO → LUMO+1                    | 3,33            | 0,0110                | 9,46                |
| <b>3<sup>3</sup>A</b>  | 0,26<br>0,21<br>0,19         | HOMO-1 → LUMO+3<br>HOMO → LUMO+2<br>HOMO-4 → LUMO+2                  | 3,39            | 0,0036                | 0,49                |
| <b>4<sup>3</sup>A</b>  | 0,28<br>0,27<br>0,11         | HOMO-2 → LUMO+1<br>HOMO-1 → LUMO+1<br>HOMO-4 → LUMO                  | 3,50            | 0,0001                | 1,30                |
| <b>5<sup>3</sup>B</b>  | 0,29<br>0,16<br>0,12         | HOMO-4 → LUMO+1<br>HOMO-2 → LUMO<br>HOMO → LUMO+1                    | 3,51            | 0,0661                | 0,93                |
| <b>5<sup>3</sup>A</b>  | 0,27                         | HOMO → LUMO+4  | 3,63            | 0,0001                | 4,31                |
| <b>6<sup>3</sup>A</b>  | 0,55<br>0,14                 | HOMO-3 → LUMO+1<br>HOMO-2 → LUMO+1                                   | 3,71            | 0,0000                | 1,77                |
| <b>6<sup>3</sup>B</b>  | 0,37<br>0,11                 | HOMO-3 → LUMO+4<br>HOMO-2 → LUMO+4                                   | 3,86            | 0,0001                | 4,86                |
| <b>7<sup>3</sup>B</b>  | 0,33                         | HOMO-1 → LUMO+4  | 3,92            | 0,0012                | 4,74                |
| <b>7<sup>3</sup>A</b>  | 0,27<br>0,15<br>0,12         | HOMO → LUMO+2<br>HOMO-1 → LUMO+3<br>HOMO-4 → LUMO+2                  | 4,00            | 0,0020                | 0,35                |
| <b>8<sup>3</sup>B</b>  | 0,25<br>0,16<br>0,10         | HOMO → LUMO+3<br>HOMO-1 → LUMO+2<br>HOMO-4 → LUMO+3                  | 4,02            | 0,0079                | 0,53                |
| <b>9<sup>3</sup>B</b>  | 0,24                         | HOMO-5 → LUMO  | 4,11            | 0,0348                | 3,01                |
| <b>8<sup>3</sup>A</b>  | 0,14<br>0,12                 | HOMO-9 → LUMO<br>HOMO → LUMO+5                                       | 4,16            | 0,0011                | 4,84                |
| <b>10<sup>3</sup>B</b> | 0,18<br>0,11                 | HOMO-2 → LUMO+2<br>HOMO-1 → LUMO+5                                   | 4,26            | 0,0080                | 1,89                |
| <b>9<sup>3</sup>A</b>  | 0,17<br>0,12<br>0,11         | HOMO-2 → LUMO+3<br>HOMO-6 → LUMO<br>HOMO-4 → LUMO+2                  | 4,28            | 0,0002                | 0,47                |
| <b>11<sup>3</sup>B</b> | 0,49                         | HOMO-3 → LUMO+2  | 4,28            | 0,0037                | 0,07                |

B Anhang Tabellen

|                        |                              |  |      |        |      |
|------------------------|------------------------------|--|------|--------|------|
| <b>10<sup>3</sup>A</b> | 0,53<br>0,19                 | HOMO-3 → LUMO+3<br>HOMO-2 → LUMO+3                                   | 4,30 | 0,0003 | 1,03 |
| <b>12<sup>3</sup>B</b> | 0,17<br>0,15<br>0,14<br>0,11 | HOMO-7 → LUMO<br>HOMO-2 → LUMO+2<br>HOMO-5 → LUMO<br>HOMO-1 → LUMO+2 | 4,41 | 0,0001 | 0,45 |
| <b>11<sup>3</sup>A</b> | 0,20<br>0,13<br>0,11         | HOMO-5 → LUMO+1<br>HOMO-2 → LUMO+1<br>HOMO-4 → LUMO                  | 4,48 | 0,0113 | 0,60 |
| <b>13<sup>3</sup>B</b> | 0,26<br>0,11                 | HOMO-7 → LUMO<br>HOMO-4 → LUMO+1                                     | 4,55 | 0,0254 | 0,83 |
| <b>12<sup>3</sup>A</b> | 0,18                         | HOMO-6 → LUMO  | 4,60 | 0,0028 | 0,26 |
| <b>14<sup>3</sup>B</b> | 0,15<br>0,15<br>0,12         | HOMO-4 → LUMO+1<br>HOMO-6 → LUMO+1<br>HOMO-7 → LUMO                  | 4,69 | 0,0158 | 0,52 |
| <b>13<sup>3</sup>A</b> | 0,19                         | HOMO-6 → LUMO  | 4,74 | 0,0000 | 0,69 |
| <b>15<sup>3</sup>B</b> | 0,19<br>0,16                 | HOMO-7 → LUMO+4<br>HOMO-5 → LUMO+4                                   | 4,75 | 0,0008 | 4,21 |
| <b>16<sup>3</sup>B</b> | 0,12                         | HOMO-7 → LUMO  | 4,79 | 0,0187 | 1,55 |
| <b>14<sup>3</sup>A</b> | 0,45<br>0,23                 | HOMO-7 → LUMO+1<br>HOMO-5 → LUMO+1                                   | 5,01 | 0,0010 | 1,54 |
| <b>17<sup>3</sup>B</b> | 0,38                         | HOMO-10 → LUMO   | 5,04 | 0,0012 | 1,44 |
| <b>18<sup>3</sup>B</b> | 0,34<br>0,15                 | HOMO-1, HOMO → LUMO<br>HOMO → LUMO, LUMO+1                           | 5,06 | 0,0195 | 0,94 |
| <b>15<sup>3</sup>A</b> | 0,18<br>0,12                 | HOMO-11 → LUMO<br>HOMO-9 → LUMO                                      | 5,12 | 0,0657 | 1,96 |
| <b>19<sup>3</sup>B</b> | 0,12                         | HOMO-10 → LUMO   | 5,17 | 0,0033 | 0,51 |
| <b>16<sup>3</sup>A</b> | 0,10                         | HOMO-5 → LUMO+3  | 5,19 | 0,0041 | 0,06 |
| <b>20<sup>3</sup>B</b> | 0,15<br>0,10                 | HOMO-8 → LUMO<br>HOMO → LUMO+6                                       | 5,20 | 0,0102 | 1,74 |
| <b>17<sup>3</sup>A</b> | 0,10                         | HOMO-11 → LUMO   | 5,21 | 0,1065 | 0,48 |
| <b>18<sup>3</sup>A</b> | 0,22                         | HOMO-11 → LUMO   | 5,28 | 0,0257 | 0,68 |
| <b>19<sup>3</sup>A</b> | 0,14<br>0,13                 | HOMO-1 → LUMO+9<br>HOMO → LUMO+5                                     | 5,33 | 0,0111 | 4,56 |
| <b>20<sup>3</sup>A</b> | 0,70                         | HOMO-1, HOMO → LUMO,<br>LUMO+1                                       | 5,42 | 0,1109 | 1,38 |

Tabelle B 8: Singulett-Anregungen von Pt(thpy)<sub>2</sub> (Anteile, Konfiguration, adiabatische Energie, Intensität und Dipolmoment) ausgehend von der T<sub>A</sub>-Geometrie

| Anregung          | Beitrag zur Wellenfunktion | Konfiguration                  | $\Delta E$ [eV] | Oszillatorstärke f(L) | Dipolmoment [Debye] |
|-------------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------------|---------------------|
| 1 <sup>1</sup> A  | 0,91                       | GS                             | 0,23            | -                     | 3,96                |
| 2 <sup>1</sup> A  | 0,75                       | HOMO → LUMO                    | 2,75            | 0,0490                | 0,76                |
| 1 <sup>1</sup> B  | 0,69                       | HOMO-1 → LUMO                  | 3,03            | 0,1115                | 0,84                |
| 2 <sup>1</sup> B  | 0,44                       | HOMO-3 → LUMO                  | 3,37            | 0,0649                | 1,73                |
|                   | 0,38                       | HOMO-2 → LUMO                  |                 |                       |                     |
| 3 <sup>1</sup> B  | 0,61                       | HOMO → LUMO+1                  | 3,51            | 0,0251                | 1,53                |
| 3 <sup>1</sup> A  | 0,38                       | HOMO-1 → LUMO+1                | 3,69            | 0,1338                | 0,68                |
|                   | 0,19                       | HOMO → LUMO+2                  |                 |                       |                     |
| 4 <sup>1</sup> B  | 0,24                       | HOMO-2 → LUMO                  | 3,86            | 0,3167                | 0,41                |
|                   | 0,22                       | HOMO → LUMO+3                  |                 |                       |                     |
|                   | 0,17                       | HOMO-3 → LUMO                  |                 |                       |                     |
| 4 <sup>1</sup> A  | 0,28                       | HOMO-3 → LUMO+1                | 3,91            | 0,0031                | 1,02                |
|                   | 0,18                       | HOMO-1 → LUMO+1                |                 |                       |                     |
|                   | 0,16                       | HOMO-4 → LUMO                  |                 |                       |                     |
|                   | 0,10                       | HOMO → LUMO+2                  |                 |                       |                     |
| 5 <sup>1</sup> A  | 0,32                       | HOMO-2 → LUMO+1                | 3,95            | 0,0259                | 1,04                |
|                   | 0,19                       | HOMO-3 → LUMO+1                |                 |                       |                     |
|                   | 0,19                       | HOMO-4 → LUMO                  |                 |                       |                     |
| 5 <sup>1</sup> B  | 0,33                       | HOMO → LUMO+3                  | 4,04            | 0,0334                | 0,69                |
|                   | 0,12                       | HOMO-3 → LUMO                  |                 |                       |                     |
|                   | 0,11                       | HOMO-2 → LUMO                  |                 |                       |                     |
|                   | 0,11                       | HOMO-1 → LUMO+2                |                 |                       |                     |
| 6 <sup>1</sup> A  | 0,25                       | HOMO → LUMO+2                  | 4,17            | 0,5668                | 0,21                |
|                   | 0,21                       | HOMO-4 → LUMO                  |                 |                       |                     |
|                   | 0,13                       | HOMO-1 → LUMO+3                |                 |                       |                     |
| 6 <sup>1</sup> B  | 0,54                       | HOMO-1 → LUMO+2                | 4,40            | 0,0006                | 1,16                |
|                   | 0,13                       | HOMO → LUMO+3                  |                 |                       |                     |
| 7 <sup>1</sup> A  | 0,40                       | HOMO-1 → LUMO+3                | 4,41            | 0,0270                | 1,10                |
|                   | 0,14                       | HOMO → LUMO+2                  |                 |                       |                     |
| 8 <sup>1</sup> A  | 0,23                       | HOMO-1, HOMO → LUMO,<br>LUMO+1 | 4,48            | 0,0130                | 0,25                |
|                   | 0,18                       | HOMO, HOMO → LUMO,<br>LUMO     |                 |                       |                     |
|                   | 0,12                       | HOMO-1 → LUMO+3                |                 |                       |                     |
| 7 <sup>1</sup> B  | 0,44                       | HOMO-5 → LUMO                  | 4,53            | 0,0027                | 0,94                |
|                   | 0,21                       | HOMO-7 → LUMO                  |                 |                       |                     |
| 9 <sup>1</sup> A  | 0,41                       | HOMO → LUMO+5                  | 4,56            | 0,0020                | 3,92                |
| 8 <sup>1</sup> B  | 0,37                       | HOMO-3 → LUMO+2                | 4,63            | 0,0001                | 0,85                |
|                   | 0,36                       | HOMO-2 → LUMO+2                |                 |                       |                     |
| 10 <sup>1</sup> A | 0,36                       | HOMO-2 → LUMO+3                | 4,66            | 0,0411                | 0,95                |
|                   | 0,36                       | HOMO-3 → LUMO+3                |                 |                       |                     |
| 9 <sup>1</sup> B  | 0,41                       | HOMO-4 → LUMO+1                | 4,77            | 0,0052                | 0,06                |
|                   | 0,17                       | HOMO-7 → LUMO                  |                 |                       |                     |
| 11 <sup>1</sup> A | 0,31                       | HOMO-2 → LUMO+1                | 4,78            | 0,0193                | 0,27                |
|                   | 0,17                       | HOMO-3 → LUMO+1                |                 |                       |                     |

B Anhang Tabellen

|                        |                      |  |      |        |      |
|------------------------|----------------------|--|------|--------|------|
| <b>10<sup>1</sup>B</b> | 0,21<br>0,10         | HOMO-1 → LUMO+5<br>HOMO-3 → LUMO+2                           | 4,87 | 0,0017 | 2,72 |
| <b>12<sup>1</sup>A</b> | 0,19<br>0,14         | HOMO-6 → LUMO<br>HOMO-3 → LUMO+3                             | 4,91 | 0,0000 | 0,58 |
| <b>11<sup>1</sup>B</b> | 0,24                 | HOMO-1 → LUMO+5  | 4,96 | 0,0040 | 2,23 |
| <b>12<sup>1</sup>B</b> | 0,28<br>0,20         | HOMO-3 → LUMO+5<br>HOMO-2 → LUMO+5                           | 4,98 | 0,0373 | 4,16 |
| <b>13<sup>1</sup>A</b> | 0,32                 | HOMO-6 → LUMO  | 5,02 | 0,0125 | 0,42 |
| <b>13<sup>1</sup>B</b> | 0,15                 | HOMO-7 → LUMO  | 5,08 | 0,0033 | 0,45 |
| <b>14<sup>1</sup>A</b> | 0,15<br>0,12         | HOMO → LUMO+4<br>HOMO-4 → LUMO+2                             | 5,09 | 0,0353 | 1,61 |
| <b>14<sup>1</sup>B</b> | 0,12<br>0,10         | HOMO-8 → LUMO<br>HOMO-7 → LUMO                               | 5,12 | 0,0001 | 1,10 |
| <b>15<sup>1</sup>A</b> | 0,36<br>0,23         | HOMO-7 → LUMO+1<br>HOMO-5 → LUMO+1                           | 5,26 | 0,0499 | 0,62 |
| <b>15<sup>1</sup>B</b> | 0,45<br>0,11         | HOMO-11 → LUMO<br>HOMO-8 → LUMO                              | 5,36 | 0,0266 | 1,30 |
| <b>16<sup>1</sup>A</b> | 0,30<br>0,10         | HOMO-4 → LUMO+2<br>HOMO-5 → LUMO+3                           | 5,46 | 0,0113 | 1,80 |
| <b>16<sup>1</sup>B</b> | 0,28<br>0,11<br>0,10 | HOMO-4 → LUMO+3<br>HOMO-11 → LUMO<br>HOMO-5 → LUMO+2         | 5,47 | 0,0099 | 2,06 |
| <b>17<sup>1</sup>A</b> | 0,43                 | HOMO-12 → LUMO   | 5,51 | 0,0090 | 0,76 |
| <b>17<sup>1</sup>B</b> | 0,11<br>0,11         | HOMO-4, HOMO-1 → LUMO<br>HOMO-1, HOMO → LUMO                 | 5,59 | 0,0103 | 1,03 |
| <b>18<sup>1</sup>A</b> | 0,19<br>0,18         | HOMO-1, HOMO → LUMO,<br>LUMO+1<br>HOMO, HOMO → LUMO,<br>LUMO | 5,62 | 0,0368 | 1,16 |
| <b>19<sup>1</sup>A</b> | 0,18<br>0,13         | HOMO-9 → LUMO<br>HOMO → LUMO+4                               | 5,67 | 0,0258 | 0,54 |
| <b>18<sup>1</sup>B</b> | 0,13                 | HOMO-5 → LUMO+5  | 5,67 | 0,0130 | 3,66 |
| <b>19<sup>1</sup>B</b> | 0,15                 | HOMO-1 → LUMO+4  | 5,69 | 0,0006 | 2,82 |
| <b>20<sup>1</sup>A</b> | -                    | -  | 5,70 | 0,0151 | 2,59 |
| <b>21<sup>1</sup>A</b> | 0,11                 | HOMO-1, HOMO-1 → LUMO,<br>LUMO                               | 5,74 | 0,0283 | 2,74 |
| <b>20<sup>1</sup>B</b> | 0,32                 | HOMO-6 → LUMO+1  | 5,75 | 0,0130 | 0,47 |

**Tabelle B 9: Triplett-Anregungen von Pt(thpy)<sub>2</sub> (Anteile, Konfiguration, adiabatische Energie, Intensität und Dipolmoment) ausgehend von der T<sub>A</sub>-Geometrie**

| Anregung               | Beitrag zur Wellenfunktion | Konfiguration   | $\Delta E$ [eV] | Oszillatorstärke f(L) | Dipolmoment [Debye] |
|------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------|---------------------|
| <b>1<sup>3</sup>A</b>  | 0,70                       | HOMO → LUMO     | 2,27            | -                     | 2,46                |
|                        | 0,15                       | HOMO-1 → LUMO+1 |                 |                       |                     |
| <b>1<sup>3</sup>B</b>  | 0,57                       | HOMO-1 → LUMO   | 2,39            | 0,0000                | 2,66                |
|                        | 0,28                       | HOMO → LUMO+1   |                 |                       |                     |
| <b>2<sup>3</sup>B</b>  | 0,49                       | HOMO-2 → LUMO   | 3,16            | 0,0063                | 1,75                |
|                        | 0,23                       | HOMO-3 → LUMO   |                 |                       |                     |
| <b>3<sup>3</sup>B</b>  | 0,36                       | HOMO-3 → LUMO   | 3,28            | 0,0323                | 1,73                |
|                        | 0,23                       | HOMO → LUMO+1   |                 |                       |                     |
|                        | 0,14                       | HOMO-1 → LUMO   |                 |                       |                     |
| <b>2<sup>3</sup>A</b>  | 0,22                       | HOMO-4 → LUMO   | 3,29            | 0,0069                | 1,52                |
|                        | 0,21                       | HOMO-1 → LUMO+1 |                 |                       |                     |
|                        | 0,17                       | HOMO → LUMO+2   |                 |                       |                     |
| <b>4<sup>3</sup>B</b>  | 0,43                       | HOMO → LUMO+3   | 3,46            | 0,0091                | 0,69                |
|                        | 0,29                       | HOMO-1 → LUMO+2 |                 |                       |                     |
| <b>3<sup>3</sup>A</b>  | 0,27                       | HOMO → LUMO+2   | 3,53            | 0,0059                | 0,66                |
|                        | 0,25                       | HOMO-1 → LUMO+3 |                 |                       |                     |
|                        | 0,19                       | HOMO-4 → LUMO   |                 |                       |                     |
| <b>5<sup>3</sup>B</b>  | 0,24                       | HOMO-4 → LUMO+1 | 3,62            | 0,0870                | 0,64                |
|                        | 0,18                       | HOMO-2 → LUMO   |                 |                       |                     |
|                        | 0,17                       | HOMO-3 → LUMO   |                 |                       |                     |
|                        | 0,11                       | HOMO → LUMO+1   |                 |                       |                     |
| <b>4<sup>3</sup>A</b>  | 0,28                       | HOMO-1 → LUMO+1 | 3,64            | 0,0012                | 0,96                |
|                        | 0,27                       | HOMO-2 → LUMO+1 |                 |                       |                     |
|                        | 0,13                       | HOMO-4 → LUMO   |                 |                       |                     |
| <b>5<sup>3</sup>A</b>  | 0,56                       | HOMO-3 → LUMO+1 | 3,87            | 0,0001                | 1,55                |
|                        | 0,18                       | HOMO-2 → LUMO+1 |                 |                       |                     |
| <b>6<sup>3</sup>B</b>  | 0,32                       | HOMO-5 → LUMO   | 4,18            | 0,0411                | 1,96                |
| <b>6<sup>3</sup>A</b>  | 0,36                       | HOMO → LUMO+5   | 4,20            | 0,0001                | 4,17                |
| <b>7<sup>3</sup>A</b>  | 0,23                       | HOMO → LUMO+2   | 4,20            | 0,0013                | 0,49                |
|                        | 0,17                       | HOMO-1 → LUMO+3 |                 |                       |                     |
|                        | 0,10                       | HOMO-4 → LUMO+2 |                 |                       |                     |
| <b>7<sup>3</sup>B</b>  | 0,21                       | HOMO → LUMO+3   | 4,23            | 0,0023                | 0,49                |
|                        | 0,13                       | HOMO-1 → LUMO+2 |                 |                       |                     |
|                        | 0,12                       | HOMO-4 → LUMO+3 |                 |                       |                     |
| <b>8<sup>3</sup>A</b>  | 0,19                       | HOMO → LUMO+4   | 4,33            | 0,0000                | 4,53                |
|                        | 0,19                       | HOMO-9 → LUMO   |                 |                       |                     |
|                        | 0,11                       | HOMO-1 → LUMO+6 |                 |                       |                     |
| <b>8<sup>3</sup>B</b>  | 0,17                       | HOMO-1 → LUMO+4 | 4,40            | 0,0037                | 4,01                |
|                        | 0,16                       | HOMO → LUMO+6   |                 |                       |                     |
|                        | 0,14                       | HOMO-8 → LUMO   |                 |                       |                     |
|                        | 0,10                       | HOMO-9 → LUMO+1 |                 |                       |                     |
| <b>9<sup>3</sup>A</b>  | 0,20                       | HOMO-6 → LUMO   | 4,44            | 0,0037                | 0,07                |
| <b>9<sup>3</sup>B</b>  | 0,26                       | HOMO-3 → LUMO+5 | 4,53            | 0,0000                | 3,43                |
|                        | 0,12                       | HOMO-3 → LUMO+2 |                 |                       |                     |
| <b>10<sup>3</sup>B</b> | 0,23                       | HOMO-7 → LUMO   | 4,55            | 0,0044                | 2,48                |
|                        | 0,15                       | HOMO-1 → LUMO+5 |                 |                       |                     |

B Anhang Tabellen

|                        |                              |   |      |        |      |
|------------------------|------------------------------|---|------|--------|------|
| <b>10<sup>3</sup>A</b> | 0,18<br>0,17                 | HOMO-5 → LUMO+1<br>HOMO-2 → LUMO+3                                    | 4,57 | 0,0074 | 0,75 |
| <b>11<sup>3</sup>B</b> | 0,29                         | HOMO-3 → LUMO+2   | 4,61 | 0,0001 | 0,87 |
| <b>11<sup>3</sup>A</b> | 0,45<br>0,13                 | HOMO-3 → LUMO+3<br>HOMO-2 → LUMO+3                                    | 4,62 | 0,0017 | 0,78 |
| <b>12<sup>3</sup>B</b> | 0,16<br>0,12                 | HOMO-1, HOMO → LUMO<br>HOMO-7 → LUMO                                  | 4,63 | 0,0002 | 1,39 |
| <b>13<sup>3</sup>B</b> | 0,17<br>0,10                 | HOMO-1, HOMO → LUMO<br>HOMO-2 → LUMO+2                                | 4,66 | 0,0255 | 0,83 |
| <b>14<sup>3</sup>B</b> | 0,11<br>0,10                 | HOMO-2 → LUMO+2<br>HOMO-4 → LUMO+1                                    | 4,73 | 0,0251 | 0,07 |
| <b>12<sup>3</sup>A</b> | 0,19<br>0,12                 | HOMO-6 → LUMO<br>HOMO-2 → LUMO+3                                      | 4,81 | 0,0176 | 0,82 |
| <b>15<sup>3</sup>B</b> | 0,21<br>0,11<br>0,11         | HOMO-7 → LUMO<br>HOMO-6 → LUMO+1<br>HOMO-4 → LUMO+1                   | 4,86 | 0,0165 | 0,55 |
| <b>13<sup>3</sup>A</b> | 0,13<br>0,12<br>0,10         | HOMO-3 → LUMO+3<br>HOMO-6 → LUMO<br>HOMO-13 → LUMO                    | 4,94 | 0,0000 | 0,95 |
| <b>16<sup>3</sup>B</b> | 0,14<br>0,11                 | HOMO-3 → LUMO+2<br>HOMO-14 → LUMO                                     | 4,99 | 0,0110 | 0,97 |
| <b>14<sup>3</sup>A</b> | 0,69                         | HOMO-1, HOMO → LUMO,<br>LUMO+1  | 5,10 | 0,0761 | 0,59 |
| <b>15<sup>3</sup>A</b> | 0,44<br>0,20                 | HOMO-7 → LUMO+1<br>HOMO-5 → LUMO+1                                    | 5,18 | 0,0252 | 1,70 |
| <b>17<sup>3</sup>B</b> | 0,47                         | HOMO-10 → LUMO  | 5,20 | 0,0047 | 1,30 |
| <b>16<sup>3</sup>A</b> | 0,18<br>0,17                 | HOMO-9 → LUMO<br>HOMO → LUMO+4  | 5,27 | 0,1435 | 1,35 |
| <b>18<sup>3</sup>B</b> | 0,14<br>0,10                 | HOMO-8 → LUMO<br>HOMO-10 → LUMO                                       | 5,30 | 0,0105 | 1,04 |
| <b>17<sup>3</sup>A</b> | 0,51                         | HOMO-12 → LUMO  | 5,34 | 0,0559 | 1,95 |
| <b>19<sup>3</sup>B</b> | 0,28<br>0,20<br>0,11         | HOMO → LUMO, LUMO+1<br>HOMO-1, HOMO → LUMO<br>HOMO-1 → LUMO, LUMO+1   | 5,34 | 0,0282 | 0,12 |
| <b>20<sup>3</sup>B</b> | -                            | -   | 5,38 | 0,0012 | 2,08 |
| <b>18<sup>3</sup>A</b> | 0,12                         | HOMO-5 → LUMO+3   | 5,42 | 0,0010 | 0,08 |
| <b>19<sup>3</sup>A</b> | 0,14<br>0,10                 | HOMO-13 → LUMO<br>HOMO-2 → LUMO+3                                     | 5,46 | 0,0015 | 0,25 |
| <b>20<sup>3</sup>A</b> | 0,18<br>0,12<br>0,12<br>0,10 | HOMO-1 → LUMO+9<br>HOMO → LUMO+11<br>HOMO-1 → LUMO+7<br>HOMO → LUMO+5 | 5,50 | 0,0006 | 5,70 |

Tabelle B 10: Singulett-Anregungen von Pt(thpy)<sub>2</sub> (Anteile, Konfiguration, adiabatische Energie, Intensität und Dipolmoment) ausgehend von der T<sub>B</sub>-Geometrie

| Anregung          | Beitrag zur Wellenfunktion | Konfiguration               | $\Delta E$ [eV] | Oszillatorstärke f(L) | Dipolmoment [Debye] |
|-------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------|---------------------|
| 1 <sup>1</sup> A  | 0,92                       | GS                          | 0,20            | -                     | 4,17                |
| 2 <sup>1</sup> A  | 0,73                       | HOMO → LUMO                 | 2,83            | 0,0461                | 0,76                |
| 1 <sup>1</sup> B  | 0,72                       | HOMO-1 → LUMO               | 2,98            | 0,1313                | 0,81                |
| 2 <sup>1</sup> B  | 0,53                       | HOMO-2 → LUMO               | 3,34            | 0,0426                | 1,87                |
|                   | 0,27                       | HOMO-3 → LUMO               |                 |                       |                     |
| 3 <sup>1</sup> B  | 0,63                       | HOMO → LUMO+1               | 3,54            | 0,0184                | 1,41                |
| 3 <sup>1</sup> A  | 0,51                       | HOMO-1 → LUMO+1             | 3,63            | 0,1326                | 0,75                |
|                   | 0,11                       | HOMO → LUMO+2               |                 |                       |                     |
| 4 <sup>1</sup> A  | 0,25                       | HOMO-3 → LUMO+1             | 3,85            | 0,0001                | 0,99                |
|                   | 0,18                       | HOMO-2 → LUMO+1             |                 |                       |                     |
|                   | 0,13                       | HOMO → LUMO+2               |                 |                       |                     |
|                   | 0,11                       | HOMO-4 → LUMO               |                 |                       |                     |
| 4 <sup>1</sup> B  | 0,36                       | HOMO → LUMO+3               | 3,87            | 0,3131                | 0,60                |
|                   | 0,17                       | HOMO-1 → LUMO+2             |                 |                       |                     |
|                   | 0,11                       | HOMO-3 → LUMO               |                 |                       |                     |
| 5 <sup>1</sup> A  | 0,34                       | HOMO-2 → LUMO+1             | 3,95            | 0,0014                | 1,25                |
|                   | 0,20                       | HOMO-4 → LUMO               |                 |                       |                     |
|                   | 0,11                       | HOMO-1 → LUMO+1             |                 |                       |                     |
| 5 <sup>1</sup> B  | 0,29                       | HOMO-3 → LUMO               | 4,08            | 0,0321                | 0,81                |
|                   | 0,14                       | HOMO-2 → LUMO               |                 |                       |                     |
|                   | 0,12                       | HOMO → LUMO+3               |                 |                       |                     |
|                   | 0,10                       | HOMO-1 → LUMO+2             |                 |                       |                     |
| 6 <sup>1</sup> A  | 0,26                       | HOMO-1 → LUMO+1             | 4,13            | 0,4569                | 0,57                |
|                   | 0,26                       | HOMO-4 → LUMO               |                 |                       |                     |
|                   | 0,12                       | HOMO → LUMO+2               |                 |                       |                     |
| 6 <sup>1</sup> B  | 0,47                       | HOMO-1 → LUMO+2             | 4,29            | 0,0018                | 1,13                |
|                   | 0,21                       | HOMO → LUMO+3               |                 |                       |                     |
| 7 <sup>1</sup> A  | 0,34                       | HOMO-1 → LUMO+3             | 4,30            | 0,0945                | 1,21                |
|                   | 0,30                       | HOMO → LUMO+2               |                 |                       |                     |
| 8 <sup>1</sup> A  | 0,43                       | HOMO → LUMO+4               | 4,38            | 0,0259                | 3,71                |
| 7 <sup>1</sup> B  | 0,36                       | HOMO-2 → LUMO+2             | 4,54            | 0,0001                | 0,17                |
|                   | 0,17                       | HOMO-3 → LUMO+2             |                 |                       |                     |
|                   | 0,13                       | HOMO-5 → LUMO               |                 |                       |                     |
| 9 <sup>1</sup> A  | 0,51                       | HOMO-2 → LUMO+3             | 4,55            | 0,0374                | 1,12                |
|                   | 0,25                       | HOMO-3 → LUMO+3             |                 |                       |                     |
| 8 <sup>1</sup> B  | 0,29                       | HOMO-5 → LUMO               | 4,56            | 0,0057                | 1,37                |
|                   | 0,16                       | HOMO-7 → LUMO               |                 |                       |                     |
|                   | 0,10                       | HOMO-2 → LUMO+2             |                 |                       |                     |
| 9 <sup>1</sup> B  | 0,44                       | HOMO-1 → LUMO+4             | 4,59            | 0,0029                | 3,65                |
| 10 <sup>1</sup> A | 0,29                       | HOMO, HOMO-1 → LUMO, LUMO+1 | 4,59            | 0,0071                | 0,58                |
|                   | 0,16                       | HOMO, HOMO → LUMO, LUMO     |                 |                       |                     |
|                   | 0,10                       | HOMO-1, HOMO-1 → LUMO, LUMO |                 |                       |                     |

B Anhang Tabellen

|                        |                      |  |      |        |      |
|------------------------|----------------------|--|------|--------|------|
| <b>10<sup>1</sup>B</b> | 0,34<br>0,16         | HOMO-2 → LUMO+4<br>HOMO-3 → LUMO+4                           | 4,73 | 0,0526 | 3,73 |
| <b>11<sup>1</sup>B</b> | 0,39                 | HOMO-4 → LUMO+1  | 4,79 | 0,0042 | 0,16 |
| <b>11<sup>1</sup>A</b> | 0,16<br>0,12<br>0,11 | HOMO-3 → LUMO+1<br>HOMO-6 → LUMO<br>HOMO-2 → LUMO+1          | 4,87 | 0,0279 | 0,50 |
| <b>12<sup>1</sup>B</b> | 0,21<br>0,15         | HOMO-4 → LUMO+3<br>HOMO-3 → LUMO+2                           | 4,92 | 0,0022 | 0,14 |
| <b>12<sup>1</sup>A</b> | 0,14                 | HOMO-3 → LUMO+3  | 4,92 | 0,0006 | 0,39 |
| <b>13<sup>1</sup>A</b> | 0,41<br>0,15         | HOMO-6 → LUMO<br>HOMO-5 → LUMO+1                             | 5,02 | 0,0099 | 0,31 |
| <b>13<sup>1</sup>B</b> | 0,26<br>0,14         | HOMO-7 → LUMO<br>HOMO-5 → LUMO                               | 5,10 | 0,0091 | 0,80 |
| <b>14<sup>1</sup>A</b> | 0,15<br>0,14         | HOMO → LUMO+5<br>HOMO-9 → LUMO                               | 5,13 | 0,0364 | 2,38 |
| <b>14<sup>1</sup>B</b> | 0,17<br>0,11         | HOMO-8 → LUMO<br>HOMO → LUMO+6                               | 5,13 | 0,0020 | 1,67 |
| <b>15<sup>1</sup>A</b> | 0,34<br>0,25         | HOMO-7 → LUMO+1<br>HOMO-5 → LUMO+1                           | 5,27 | 0,0516 | 0,64 |
| <b>15<sup>1</sup>B</b> | 0,18<br>0,18         | HOMO-10 → LUMO<br>HOMO-4 → LUMO+3                            | 5,41 | 0,0115 | 0,53 |
| <b>16<sup>1</sup>A</b> | 0,29<br>0,11         | HOMO-4 → LUMO+2<br>HOMO-5 → LUMO+3                           | 5,46 | 0,0088 | 1,99 |
| <b>16<sup>1</sup>B</b> | 0,24<br>0,11         | HOMO-10 → LUMO<br>HOMO-5 → LUMO+4                            | 5,48 | 0,0029 | 2,11 |
| <b>17<sup>1</sup>B</b> | 0,16<br>0,15<br>0,12 | HOMO-5 → LUMO+4<br>HOMO-10 → LUMO<br>HOMO-7 → LUMO+4         | 5,55 | 0,0397 | 2,33 |
| <b>17<sup>1</sup>A</b> | 0,34<br>0,12         | HOMO-11 → LUMO<br>HOMO-12 → LUMO                             | 5,56 | 0,0157 | 2,12 |
| <b>18<sup>1</sup>B</b> | 0,17                 | HOMO-1 → LUMO+5  | 5,64 | 0,0030 | 3,53 |
| <b>18<sup>1</sup>A</b> | 0,16<br>0,11         | HOMO-1 → LUMO+9<br>HOMO-1 → LUMO+6                           | 5,64 | 0,0004 | 5,13 |
| <b>19<sup>1</sup>A</b> | 0,18                 | HOMO-9 → LUMO  | 5,65 | 0,0043 | 0,72 |
| <b>19<sup>1</sup>B</b> | 0,19                 | HOMO-8 → LUMO  | 5,67 | 0,0076 | 0,84 |
| <b>20<sup>1</sup>B</b> | 0,15<br>0,11         | HOMO-6 → LUMO+1<br>HOMO → LUMO+9                             | 5,71 | 0,0069 | 3,25 |
| <b>20<sup>1</sup>A</b> | 0,22<br>0,14         | HOMO, HOMO-1 → LUMO,<br>LUMO+1<br>HOMO, HOMO → LUMO,<br>LUMO | 5,74 | 0,0433 | 1,04 |
| <b>21<sup>1</sup>A</b> | 0,15                 | HOMO-1, HOMO-1 → LUMO,<br>LUMO                               | 5,77 | 0,0954 | 2,00 |

Tabelle B 11: Triplett-Anregungen von Pt(thpy)<sub>2</sub> (Anteile, Konfiguration, adiabatische Energie, Intensität und Dipolmoment) ausgehend von der T<sub>B</sub>-Geometrie

| Anregung               | Beitrag zur Wellenfunktion   | Konfiguration  | $\Delta E$ [eV] | Oszillatorstärke f(L) | Dipolmoment [Debye] |
|------------------------|------------------------------|--|-----------------|-----------------------|---------------------|
| <b>1<sup>3</sup>A</b>  | 0,67<br>0,17                 | HOMO → LUMO<br>HOMO-1 → LUMO+1   | 2,32            | -                     | 2,60                |
| <b>1<sup>3</sup>B</b>  | 0,61<br>0,24                 | HOMO-1 → LUMO<br>HOMO → LUMO+1   | 2,38            | 0,0000                | 2,68                |
| <b>2<sup>3</sup>B</b>  | 0,55<br>0,26                 | HOMO-2 → LUMO<br>HOMO-3 → LUMO   | 3,15            | 0,0011                | 1,99                |
| <b>3<sup>3</sup>B</b>  | 0,30<br>0,16<br>0,16         | HOMO → LUMO+1<br>HOMO-3 → LUMO<br>HOMO-1 → LUMO                        | 3,25            | 0,0268                | 1,69                |
| <b>2<sup>3</sup>A</b>  | 0,24<br>0,18<br>0,15         | HOMO-1 → LUMO+1<br>HOMO-4 → LUMO<br>HOMO → LUMO+2                      | 3,26            | 0,0057                | 1,72                |
| <b>4<sup>3</sup>B</b>  | 0,41<br>0,30                 | HOMO → LUMO+3<br>HOMO-1 → LUMO+2                                       | 3,44            | 0,0074                | 0,78                |
| <b>3<sup>3</sup>A</b>  | 0,33<br>0,23<br>0,13         | HOMO-1 → LUMO+3<br>HOMO → LUMO+2<br>HOMO-1 → LUMO+1                    | 3,50            | 0,0059                | 0,87                |
| <b>4<sup>3</sup>A</b>  | 0,30<br>0,18<br>0,14<br>0,12 | HOMO-4 → LUMO<br>HOMO-1 → LUMO+1<br>HOMO-3 → LUMO+1<br>HOMO-2 → LUMO+1 | 3,62            | 0,0001                | 1,07                |
| <b>5<sup>3</sup>B</b>  | 0,28<br>0,21<br>0,14         | HOMO-4 → LUMO+1<br>HOMO-3 → LUMO<br>HOMO-2 → LUMO                      | 3,65            | 0,0716                | 0,86                |
| <b>5<sup>3</sup>A</b>  | 0,49<br>0,29                 | HOMO-2 → LUMO+1<br>HOMO-3 → LUMO+1                                     | 3,81            | 0,0001                | 1,70                |
| <b>6<sup>3</sup>A</b>  | 0,36                         | HOMO → LUMO+4  | 4,00            | 0,0005                | 4,27                |
| <b>6<sup>3</sup>B</b>  | 0,23<br>0,22                 | HOMO → LUMO+3<br>HOMO-1 → LUMO+2                                       | 4,15            | 0,0085                | 0,43                |
| <b>7<sup>3</sup>A</b>  | 0,30<br>0,18                 | HOMO → LUMO+2<br>HOMO-1 → LUMO+3                                       | 4,15            | 0,0021                | 0,06                |
| <b>7<sup>3</sup>B</b>  | 0,16<br>0,15                 | HOMO-3 → LUMO+4<br>HOMO-1 → LUMO+4                                     | 4,19            | 0,0103                | 3,22                |
| <b>8<sup>3</sup>B</b>  | 0,18<br>0,12                 | HOMO-1 → LUMO+4<br>HOMO-5 → LUMO                                       | 4,27            | 0,0058                | 4,08                |
| <b>9<sup>3</sup>B</b>  | 0,33<br>0,10                 | HOMO-2 → LUMO+4<br>HOMO-1 → LUMO+4                                     | 4,31            | 0,0020                | 4,35                |
| <b>8<sup>3</sup>A</b>  | 0,20<br>0,17<br>0,13<br>0,12 | HOMO-9 → LUMO<br>HOMO → LUMO+5<br>HOMO-1 → LUMO+6<br>HOMO-8 → LUMO+1   | 4,31            | 0,0003                | 4,66                |
| <b>9<sup>3</sup>A</b>  | 0,17<br>0,17<br>0,10         | HOMO-3 → LUMO+3<br>HOMO-6 → LUMO<br>HOMO-1 → LUMO+3                    | 4,40            | 0,0012                | 0,18                |
| <b>10<sup>3</sup>B</b> | 0,21<br>0,15                 | HOMO-5 → LUMO<br>HOMO-1 → LUMO+5                                       | 4,40            | 0,0106                | 3,14                |

B Anhang Tabellen

|                        |                      |  |      |        |      |
|------------------------|----------------------|--|------|--------|------|
| <b>11<sup>3</sup>B</b> | 0,33<br>0,20         | HOMO-3 → LUMO+2<br>HOMO-2 → LUMO+2                                   | 4,49 | 0,0002 | 0,87 |
| <b>10<sup>3</sup>A</b> | 0,48<br>0,15         | HOMO-2 → LUMO+3<br>HOMO-3 → LUMO+3                                   | 4,51 | 0,0001 | 0,77 |
| <b>12<sup>3</sup>B</b> | 0,27<br>0,20         | HOMO-7 → LUMO<br>HOMO-2 → LUMO+2                                     | 4,60 | 0,0119 | 0,18 |
| <b>11<sup>3</sup>A</b> | 0,22<br>0,13         | HOMO-5 → LUMO+1<br>HOMO-3 → LUMO+1                                   | 4,64 | 0,0145 | 0,69 |
| <b>13<sup>3</sup>B</b> | 0,14<br>0,12         | HOMO-4 → LUMO+1<br>HOMO-2 → LUMO+2                                   | 4,67 | 0,0012 | 0,23 |
| <b>12<sup>3</sup>A</b> | 0,21                 | HOMO-6 → LUMO  | 4,75 | 0,0105 | 0,05 |
| <b>14<sup>3</sup>B</b> | 0,27                 | HOMO, HOMO-1 → LUMO  | 4,80 | 0,0671 | 1,27 |
| <b>15<sup>3</sup>B</b> | 0,13<br>0,13<br>0,11 | HOMO-6 → LUMO+1<br>HOMO-7 → LUMO<br>HOMO-4 → LUMO+1                  | 4,87 | 0,0031 | 0,71 |
| <b>13<sup>3</sup>A</b> | 0,15                 | HOMO-6 → LUMO  | 4,93 | 0,0001 | 0,86 |
| <b>16<sup>3</sup>B</b> | 0,12<br>0,10         | HOMO-10 → LUMO<br>HOMO-3 → LUMO+2                                    | 4,98 | 0,0188 | 1,56 |
| <b>14<sup>3</sup>A</b> | 0,29<br>0,21<br>0,17 | HOMO-7 → LUMO+1<br>HOMO-5 → LUMO+1<br>HOMO, HOMO-1 → LUMO,<br>LUMO+1 | 5,17 | 0,0040 | 1,28 |
| <b>17<sup>3</sup>B</b> | 0,23<br>0,15         | HOMO-5 → LUMO+4<br>HOMO-7 → LUMO+4                                   | 5,21 | 0,0008 | 4,11 |
| <b>15<sup>3</sup>A</b> | 0,48                 | HOMO, HOMO-1 → LUMO,<br>LUMO+1                                       | 5,22 | 0,0406 | 0,15 |
| <b>18<sup>3</sup>B</b> | 0,32                 | HOMO-10 → LUMO   | 5,22 | 0,0062 | 1,72 |
| <b>16<sup>3</sup>A</b> | 0,15<br>0,14<br>0,13 | HOMO-9 → LUMO<br>HOMO-1 → LUMO+6<br>HOMO → LUMO+5                    | 5,26 | 0,2336 | 1,45 |
| <b>19<sup>3</sup>B</b> | 0,18                 | HOMO-8 → LUMO  | 5,30 | 0,0120 | 1,15 |
| <b>17<sup>3</sup>A</b> | 0,32                 | HOMO-11 → LUMO   | 5,33 | 0,0261 | 1,82 |
| <b>20<sup>3</sup>B</b> | -                    | -  | 5,37 | 0,0027 | 0,74 |
| <b>18<sup>3</sup>A</b> | 0,18<br>0,11         | HOMO-1 → LUMO+9<br>HOMO → LUMO+11                                    | 5,42 | 0,0034 | 5,06 |
| <b>19<sup>3</sup>A</b> | 0,13<br>0,11         | HOMO-4 → LUMO+2<br>HOMO-5 → LUMO+3                                   | 5,43 | 0,0014 | 0,04 |
| <b>20<sup>3</sup>A</b> | 0,20                 | HOMO-12 → LUMO   | 5,48 | 0,0028 | 0,52 |