

Quantenchemische Charakterisierung der angeregten Zustände und optischen Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen mittels Bethe-Salpeter Gleichung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Florian Rudolf Rehak, M.Sc.

geb. in Berlin

1. Referent: Prof. Dr. Willem Klopper
2. Referentin: apl. Prof. Dr. Karin Fink
Tag der mündlichen Prüfung: 18.07.2022

Es gibt keine Sicherheit,
nur verschiedene Grade an Unsicherheit.

- Aphorismus von Anton P. Čechov,
sinngemäß zu finden in seinem Brief
vom 22. März 1890 an I. L. Shtcheglov

Kurzzusammenfassung

Die Zusammenarbeit von Experiment und Theorie erlaubt tiefgreifende Einblicke in chemische und spektroskopische Fragestellungen und ermöglicht damit die gezielte Weiterentwicklung von neuen Technologien. Zum Beispiel besitzen organische Leuchtdioden (OLEDs) eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten im Gesundheitswesen und für Bildschirme von Handys und Fernseher. Die neueste Generation an OLEDs basiert auf Übergangsmetallkomplexen, von besonderem Interesse sind dabei Cu^I Komplexe. Diese zeigen vielversprechende Lumineszenzeigenschaften und weisen eine große ökonomische Sicherheit auf. Damit eine gezielte Weiterentwicklung von OLEDs möglich ist, müssen Einblicke in die dabei ablaufenden photophysikalischen Prozesse erhalten werden.

In dieser Arbeit wurden verschiedene zweikernige Cu^I Komplexe für mögliche OLED Anwendungen durch quantenchemische Rechnungen charakterisiert. Die Strukturen der angeregten Zustände wurde dafür mit zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) bestimmt und durch die auf *GW* basierende Bethe-Salpeter Gleichung (*GW*-BSE) untersucht. Durch die *GW*-BSE-Methode können Anregungen mit einem Ladungstransfer besser beschrieben werden als im Vergleich zu klassischer TDDFT. Für Übergangsmetallkomplexe mit dem möglichen Anwendungsbereich OLED ist das von besonderer Bedeutung. Denn die Emission erfolgt dabei oftmals über thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF). Bei TADF sind angeregte Zustände mit einem Ladungstransfer von zentraler Bedeutung, da diese eine effiziente Emission ermöglichen. Bei den meisten Komplexen in dieser Arbeit handelt es sich um zweikernige Cu^I Komplexe mit 2-(Diphenylphosphino)-pyridin (PyrPhos) Liganden. Für diese wurde der Einfluss von verschiedenen Fluor- und Alkyl-Substituenten auf die TADF-Eigenschaften untersucht. Die Vorteile von symmetrischen TADF-Komplexen und der Metallaustausch von Cu^I zu Ag^I war ebenfalls von Interesse. Im Experiment wurde für die Ag^I PyrPhos-Komplexe keine TADF beobachtet. Der Grund dafür konnte durch einen intensiven Vergleich von experimentellen und berechneten infrarot Spektren für die angeregten Triplett-Zustände ermittelt werden. Außerdem wurde die Thermochromie – der Farbwechsel in Abhängigkeit von der Temperatur – für vierkernige Cu^I Komplexe untersucht. Diese trat nur für ein bestimmtes Substitutionsmuster der Liganden auf. Die beteiligten angeregten Zustände konnten in Kooperation mit anderen Arbeitsgruppen charakterisiert werden.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	iii
1 Einleitung	1
2 Theorie	5
2.1 Dichtefunktionaltheorie	5
2.2 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie	5
2.3 <i>GW</i> -Ansatz und Bethe-Salpeter Gleichung	7
2.3.1 Hedin-Gleichungen im <i>GW</i> -Ansatz	9
2.3.2 Ausdruck für die Greensche Funktion	10
2.3.3 Ausdruck für den abgeschirmten Austausch	11
2.3.4 Stufen der Selbstkonsistenz	12
2.3.5 Berechnung der Selbstenergie	14
2.3.6 Bethe-Salpeter Gleichung	15
2.4 Differentielle Vielkörperzerlegung	18
2.5 Sun Grid Engine und Job-Reihen	20
3 Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz	21
3.1 Emissionsarten in Organischen Leuchtdioden	21
3.2 Quantenchemische Beschreibung von thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz	23
4 Symmetrische Cu^I Komplexe für effizientere thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz	25
4.1 Einleitung	25
4.2 Triazol-verbrückte Cu ^I Komplexe	25
4.2.1 Strukturaufklärung	26
4.2.2 Optische Eigenschaften	28
4.3 Schlussfolgerungen und Ausblick	31
5 Hochlösliche fluorierte Cu^I Komplexen	33
5.1 Einleitung	33
5.2 Optische Eigenschaften	34
5.3 Schlussfolgerungen	37
6 Kooperativität und Lumineszenz von Cu^I und Ag^I Komplexen	39
6.1 Einleitung	39

6.2 Auswirkungen der Kooperativität	40
6.3 Unterschiede in der Lumineszenz	42
6.3.1 Grundzustände	43
6.3.2 Angeregte Zustände	46
6.4 Schlussfolgerungen	54
7 Thermochromie von vierkernigen Cu^I Komplexen	55
7.1 Einleitung	55
7.2 Experimentelle Befunde	55
7.3 Arbeitshypothesen	60
7.4 Schmetterlingsmotiv	63
7.4.1 Singulett Grundzustand	63
7.4.2 Angeregte Zustände	65
7.5 Schlussfolgerungen	72
8 Zusammenfassung	73
A Anhang	77
Abbildungsverzeichnis	86
Tabellenverzeichnis	87
Publikationen	89
Danksagung	93
Literaturverzeichnis	95

1 Einleitung

Übergangsmetallkomplexe besitzen eine zentrale Bedeutung für die Entwicklung und Erforschung von neuen Technologien. Organische Leuchtdioden (*Organic Light-Emitting Diodes*, OLEDs) stellen eine dieser neuen Technologien dar.^[1] OLEDs sind dünnsschichtige Flächenstrahler und finden bereits in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens Verwendung. Sie werden in Bildschirmen von Handys, Laptops und Fernsehgeräten verbaut und finden auch Anwendung im Gesundheitswesen.^[2,3] Die Übergangsmetallkomplexe übernehmen in einer OLED die Rolle des Emitters. Durch anlegen einer Spannung werden die Emitter angeregt und strahlen Licht ab, wodurch zum Beispiel ein Bildschirm letztlich zum Leuchten gebracht wird. Für die weitere Erforschung von OLEDs ist es daher unerlässlich, die optischen Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen zu verstehen. An diesem Punkt kommt die Quantenchemie ins Spiel. Durch sie können Einblicke in die photophysikalischen Prozesse erhalten werden und mit diesen die Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen maßgeschneidert werden. Der Transregio-Sonderforschungsbereich „Kooperative Effekte in Homo- und Heterometallischen Komplexen“ (3MET) hat sich genau das zur Aufgabe gemacht, die Herstellung von maßgeschneiderten Molekülen mit Anwendungen in zum Beispiel der Katalyse, Quantencomputern und Leuchtstoffen in Bildschirmen.^[4] Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen von 3MET durchgeführt. In 3MET gilt Komplexen mit mehreren, in der Regel drei, Metallatomen und den kooperativen Wechselwirkungen dieser Metalle besonderes Interesse.

Das Ziel dieser Arbeit ist die quantenchemische Charakterisierung der Grundzustände und angeregten Zustände von Übergangsmetallkomplexen mit Cu^I und Ag^I . Dies beinhaltet die Optimierung der Strukturen, die Berechnung von Schwingungsfrequenzen und vertikalen, sowie adiabatischen Anregungsenergien. Zudem erfolgt ein Vergleich zum Experiment in Form von Kristallstrukturen und Spektren aus dem ultravioletten bzw. sichtbaren (*Ultraviolet/Visible*, UV/Vis) und infrarot (IR) Bereich. Die daraus erhaltenen Erkenntnisse werden genutzt, um chemische und spektroskopische Fragestellungen zu beantworten. Die Grundzustände werden dafür mit der Dichtefunktionaltheorie (*Density Functional Theory*, DFT) bestimmt. Von den dabei erhaltenen Orbitalenergien, lässt sich nur die Energie des höchsten besetzten Orbitals mit experimentellen Ionisierungsenergien vergleichen.^[5] Wobei oftmals keine gute Übereinstimmung vorliegt.^[6] Zur Bestimmung der UV/Vis Spektren und den Strukturen der angeregten Zustände wird die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (*Time-Dependent*

Density Functional Theory, TDDFT) im Rahmen der linearen Antworttheorie verwendet.^[7] TDDFT bietet dabei ein vorteilhaftes Kosten zu Nutzen Verhältnis, weshalb sie in der Quantenchemie viel Anwendung findet.^[8] Die Genauigkeit oder Verlässlichkeit bei der Berechnung von Anregungsenergien hängt dabei stark vom gewählten Dichtefunktional ab.^[9] In den letzten Jahren hat eine weitere Methode für die Berechnung von Anregungsenergien an Bedeutung gewonnen, die auf Greenschen Funktionen basierende Bethe-Salpeter Gleichung (*Bethe-Salpeter Equation*, BSE) im Rahmen der *GW*-Näherung (*GW*-BSE).^[10] Diese bietet einige Vorteile gegenüber TDDFT. Zum Beispiel werden durch *GW*, ausgehend von einer DFT-Referenz, Quasiteilchenenergien erhalten, diese entsprechen den experimentell zu beobachtbaren Ionisierungsenergien.^[11] Aufbauend auf eine *GW*-Rechnung können mittels BSE die Anregungsenergien berechnet werden. Gegenüber TDDFT ist bei BSE die Beschreibung von Anregungen mit Ladungstransfer verbessert.^[12,13] Damit ist *GW*-BSE hervorragend geeignet, um das Phänomen der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (*Thermally Activated Delayed Fluorescence*, TADF) zu untersuchen. TADF ist für organische Moleküle und Übergangsmetallkomplexe bekannt und stellt eine Art der Emission dar, welche für OLEDs von großem Interesse ist. Denn bisher werden phosphoreszierende Komplexe mit Schwermetallen wie Iridium in OLEDs verwendet, eine ökonomisch sichere Alternative stellen Cu^{I} und Ag^{I} TADF-Komplexe dar. Im Rahmen dieser Arbeit werden deshalb vor allem Cu^{I} und Ag^{I} Komplexe auf TADF-Eigenschaften hin untersucht, um als mögliche Emittier in OLEDs eingesetzt zu werden. Dafür wird neben TDDFT auch die *GW*-BSE-Methode verwendet.

Der Aufbau dieser Arbeit ist wie folgt: In Kapitel 2 werden die benutzten quantenchemischen Methoden beschrieben. Gefolgt von Kapitel 3 mit kurzen Ausführungen zu TADF und worauf bei der quantenchemischen Beschreibung dieser zu achten ist. In Kapitel 4 werden symmetrische Triazol verbrückte Cu^{I} Komplexe auf ihre Eignung als TADF-Emittier untersucht, der symmetrische Aufbau soll dabei zu erhöhten Abstrahlungsraten und damit erhöhter Effizienz führen. Anschließend wird in Kapitel 5 der Einfluss von Fluor- und Alkyl-Substituenten auf die TADF-Eigenschaften von einer Gruppe von $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{L}_3$ Komplexen mit fluorierten bzw. alkylierten 2-(Diphenylphosphino)-pyridin (PyrPhos) Liganden beschrieben. Die Substituenten erhöhen die Löslichkeit der Komplexe, wodurch sie für eine auf Lösungsmittel basierte Herstellung von OLEDs interessant sind. In Kapitel 6 wird eine intensive Analyse von hetero- und homometallischen Cu^{I} und Ag^{I} PyrPhos-Komplexen mit verbrückenden Halogenen diskutiert. Die Verwendung von Ag^{I} anstelle von Cu^{I} verspricht dabei eine Blauverschiebung der Emission, aufgrund der energetisch tiefer liegenden d-Orbitale. Dafür wird die Kooperativität der Metall- und Halogenatome untersucht, sowie der Grund bestimmt, weshalb die Ag^{I} PyrPhos-Komplexe letztlich doch kein TADF zeigen. Eine weitere intensive Analyse in Kapitel 7 beschreibt die Thermochromie – ein Farbwechsel in Abhängigkeit von der Temperatur – von vierkernigen Cu^{I} Komplexen mit Halogenen ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) und methylierten

PyrPhos-Liganden. Der Metall-Halogen Kern weist in der Kristallstruktur eine oktaederähnliche Anordnung auf. Die Thermochemie ist dabei allein von der Stellung der Methylgruppen im Liganden abhängig. Abschließend wird in Kapitel 8 eine Zusammenfassung der gesammelten Erkenntnisse gegeben.

2 Theorie

In diesem Kapitel wird auf die verwendeten, quantenchemischen Methoden eingegangen. Hierbei handelt es sich um die Dichtefunktionaltheorie (DFT), die zeitabhängige DFT (*time-dependent* DFT, TDDFT), sowie die auf Greens Funktionen basierende Bethe-Salpeter Gleichung^[14,15] (*Bethe-Salpeter Equation*, BSE). Der Fokus der Arbeit liegt dabei auf der Anwendung der Methoden, um chemische und spektroskopische Fragestellungen zu beantworten. Somit werden hier nur die grundlegenden Aspekte und Gleichungen der Methoden beschrieben. Weitere Informationen zur Implementierung und Herleitung von TDDFT und *GW*-BSE^[13,16–20] können in den jeweiligen Referenzen gefunden werden.

2.1 Dichtefunktionaltheorie

Die Eigenwertgleichung für die DFT nach Kohn-Sham (KS) beschreibt ein System an wechselwirkenden Elektronen ausgehend von einem Referenzsystem von nicht-wechselwirkenden Elektronen. Dies kann angegeben werden als

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

mit dem Austausch-Korrelations (*Exchange-Correlation*, XC) Potential V_{XC} , dem Hartree Potential V_{H} und einem externen Potential V_{ext} , sowie der Elektronendichte

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i (\phi_i(\mathbf{r}))^* \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.2)$$

2.2 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Die lineare Antwortfunktion der Dichte für ein wechselwirkendes System in Bezug auf eine frequenzabhängige Störung V_{ext} ist gegeben durch

$$\rho_1(\mathbf{r}, \omega) = \int d^3 r' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega). \quad (2.3)$$

Für ein nicht-wechselwirkendes System wird die lineare Antwortfunktion erhalten zu

$$\rho_1(\mathbf{r}, \omega) = \int d^3 r' \chi_{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) V_{\text{KS}}(\mathbf{r}', \omega), \quad (2.4)$$

mit

$$\begin{aligned} V_{\text{KS}}(\mathbf{r}', \omega) &= V_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega) \\ &+ \int d^3 r'' \left(\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + f_{\text{XC}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \omega) \right) \\ &\times \rho_1(\mathbf{r}'', \omega). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Dabei werden die Austausch-Korrelations Wechselwirkungen vom Kernel $f_{\text{XC}} = \delta V_{\text{XC}} / \delta \rho$ beschrieben. Durch gleichsetzen von Gleichung 2.3 und 2.4 ergibt sich die reduzible Polarisierbarkeit des wechselwirkenden Systems als

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \chi_{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \\ &+ \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \chi_{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \omega) \\ &\times \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + f_{\text{XC}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) \right) \chi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}', \omega). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Die reduzible Polarisierbarkeit des nicht-wechselwirkenden Systems ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \chi_{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \sum_{i,a} \left(\frac{\phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_a(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}') \phi_a^*(\mathbf{r}')}{\omega - (\epsilon_a - \epsilon_i)} \right. \\ &\left. - \frac{\phi_i(\mathbf{r}) \phi_a^*(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}') \phi_a(\mathbf{r}')}{\omega + (\epsilon_a - \epsilon_i)} \right). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Die lineare Antwortfunktion der Dichte kann ebenfalls in einer parametrisierten Form angegeben werden

$$\rho_1(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{i,a} [X_{ia}(\omega) \phi_a^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) + Y_{ai}(\omega) \phi_a(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r})]. \quad (2.8)$$

Wobei besetzte bzw. unbesetzte Orbitale durch die Indizes i, j bzw. a, b gekennzeichnet sind und allgemeine Orbitale im Folgenden als k, l, m, n . Setzt man Gleichung 2.3 und 2.8 unter Berücksichtigung von $(V_{\text{ext}})_{ia} = \int d^3 r \phi_i^*(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \phi_a(\mathbf{r})$ gleich, sowie Gleichung 2.6 und 2.7, ergeben sich zwei gekoppelte Gleichungen

$$[\delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_a - \epsilon_i + \omega) + K_{ia,jb}] X_{jb} + K_{ia,bj} Y_{bj} = (V_{\text{ext}})_{ia}, \quad (2.9)$$

$$[\delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_a - \epsilon_i - \omega) + K_{ai,bj}] Y_{bj} + K_{ai,jb} X_{jb} = (V_{\text{ext}})_{ai}, \quad (2.10)$$

wobei die Matrix \mathbf{K} gegeben ist durch

$$K_{kl,mn} = \int d^3r \int d^3r' \phi_k^*(\mathbf{r}) \phi_l(\mathbf{r}) \left(\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + f_{xc} \right) \phi_n^*(\mathbf{r}) \phi_m(\mathbf{r}'), \quad (2.11)$$

mit dem Austausch-Korrelations Kernel im statischen Limit ($\omega = 0$).

In Matrixschreibweise können Gleichung 2.9 und 2.10 angegeben werden als

$$\left[\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \mathbf{V}_{\text{ext}} \\ \mathbf{V}_{\text{ext}}^* \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

mit

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_a - \epsilon_i) + v_{ia,jb} + f_{ia,jb}^{\text{XC}} \quad (2.13)$$

$$B_{ia,jb} = v_{ia,bj} + f_{ia,bj}^{\text{XC}} \quad (2.14)$$

Im Rahmen der linearen Antworttheorie stellen die Anregungsenergien die Polstellen der Antwortfunktion dar, dadurch lässt sich Gleichung 2.12 zur so genannten Casida Gleichung umformen,

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}. \quad (2.15)$$

Durch setzen von $\mathbf{B} = 0$ wird aus Gleichung 2.15 die Tamm-Dancoff Näherung (Tamm-Dancoff *Approximation*, TDA) erhalten.^[21] Durch die Verwendung von TDA kann zum Beispiel die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Triplet-Instabilitäten verringert werden.^[7,21,22]

2.3 GW-Ansatz und Bethe-Salpeter Gleichung

Neben TDDFT hat sich in den letzten Jahren eine weitere Methodik für die Berechnung von Anregungsenergien etabliert. Diese beruht auf der GW-Methode^[11,23] und der Bethe-Salpeter Gleichung^[14,15] (*Bethe-Salpeter Equation*, BSE). Dabei werden die Hedin-Gleichungen^[23] im Rahmen der GW-Näherung iterativ gelöst, wodurch Quasiteilchenenergien und Quasiteilchenamplituden erhalten werden. Diese dienen als Ausgangspunkt für BSE zur Berechnung von elektronischen Anregungen. Quasiteilchenamplituden können als Orbitale interpretiert werden, dies wird in einem späteren Abschnitt genauer beschrieben. Die zu einem besetzten Orbital gehörige Quasiteilchenenergie beschreibt dabei die Energie, die benötigt wird um

ein Elektron daraus zu entfernen (Ionisierungsenergie). Die Quasiteilchenenergie eines unbesetzten Orbitals entspricht hingegen der Energie, welche benötigt wird um ein Elektron hinzuzufügen (Elektronenaffinität). Das Konzept der Quasiteilchen berücksichtigt daher die Änderung der elektronischen Struktur eines Systems beim Hinzufügen oder Entfernen eines Elektrons. Es lässt sich, ähnlich zur DFT, angeben als

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}} + V_{\text{H}}(\mathbf{x}) \right] f_i(\mathbf{x}) + \int d\mathbf{x}' \Sigma(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \epsilon_i) f_i(\mathbf{x}') = \epsilon_i f_i(\mathbf{x}), \quad (2.16)$$

mit den Quasiteilchenenergien ϵ_i , den Quasiteilchenamplituden (bzw. Orbitalen) $f_i(\mathbf{x})$ und der Selbstenergie Σ , welche im Vergleich zur Hartree-Fock (HF) Theorie, neben den Austauschwechselwirkungen des Mehrteilchensystems auch die Korrelationswechselwirkungen beschreibt. Außerdem fließt in Σ anstelle des nackten Coulomb-Potentials v_c das abgeschirmte Potential bzw. der abgeschirmte Austausch W ein,

$$W(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \int d\mathbf{3} \epsilon^{-1}(\mathbf{1}, \mathbf{3}) v_c(\mathbf{3}, \mathbf{2}), \quad (2.17)$$

mit den Raum-, Zeit- und Spinkoordinaten der Teilchen $\mathbf{1}$ und $\mathbf{2}$ (z.B. $\mathbf{1} = (\mathbf{x}_1, t_1) = (\mathbf{r}_1, \sigma_1, t_1)$) und der dielektrischen Funktion^[24] ϵ ,

$$\epsilon(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{\delta V_{\text{ext}}(\mathbf{1})}{\delta [V_{\text{ext}}(\mathbf{2}) + V_{\text{H}}(\mathbf{2})]}. \quad (2.18)$$

Die Berücksichtigung des abgeschirmten Austauschs W ermöglicht es die Änderungen in der elektronischen Struktur zu beschreiben, die durch elektronische Anregungen oder dem Hinzufügen bzw. Entfernen von Elektronen auftreten. Dabei wird für die Beschreibung der Elektronen anstelle der Dichte ρ die Greensche Funktion G genutzt. Diese beschreibt die Bewegung von Teilchen und wird auch als Propagator bezeichnet. Die Eigenschaft von G als Teilchen-Propagator wird in den folgenden Abschnitten genauer beschrieben, doch der Zusammenhang zwischen ρ und G sei bereits hier gezeigt,

$$\rho(\mathbf{1}) = -iG(\mathbf{1}, \mathbf{1}^+), \quad (2.19)$$

wobei $\mathbf{1}^+ = (\mathbf{x}_1, t_1 + 0^+)$ und 0^+ eine positiv infinitesimal Zahl ist. Dieser Zusammenhang ist folgendermaßen zu verstehen: für eine infinitesimale Zeitdauer bleibt die Dichte an einem Punkt unverändert.^[20] Denn G beschreibt in diesem Fall die Propagation eines Teilchens in einer infinitesimalen Zeitspanne. Was letztlich nur eine infinitesimale Propagation erlaubt. Damit bleibt die Dichte am Ort des Teilchens unverändert.

In den folgenden Unterabschnitten wird gezeigt werden wie die zentrale Größe der GW /BSE-Methode, die Selbstenergie Σ , erhalten werden kann. Im Rahmen der GW -Näherung für

die Hedin-Gleichungen, kann Σ durch die Greensche Funktion G und den abgeschirmten Austausch W dargestellt werden. Die durch Σ zu erhaltenen Quasiteilchenenergien und Amplituden dienen dann als Ausgangspunkt für die Bethe-Salpeter Gleichung, um die Anregungsenergien zu berechnen.

2.3.1 Hedin-Gleichungen im GW-Ansatz

Als Hedin-Gleichungen^[23] wird ein Satz von fünf, auf Greenschen Funktionen basierenden, Differentialgleichungen bezeichnet, welche iterative gelöst werden müssen um die verschiedenen Größen zu bestimmen. Ausgehend von der Greenschen Funktion für ein System mit N Elektronen in seinem Grundzustand $|N\rangle$ lässt sich die Einteilchen-Greensche Funktion für wechselwirkende Teilchen angeben als

$$G(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -i \langle N | T[\hat{\psi}(\mathbf{1})\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{2})] | N \rangle \quad (2.20)$$

mit den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren im Heisenberg-Bild $\hat{\psi}$ und $\hat{\psi}^\dagger$ und dem Wick-Zeitordnungsparameter T . Letzterer ordnet die Operatoren in zeitlich absteigender Reihenfolge an. Die in Gleichung 2.20 definierte Greensche Funktion wird auch als Einteilchen Propagator bezeichnet, da sie bei $t_2 > t_1$ die Wahrscheinlichkeitsamplitude angibt ein Elektron welches bei $\mathbf{2}$ erzeugt wurde bei $\mathbf{1}$ zu finden. Wird der Fall $t_1 > t_2$ betrachtet, beschreibt Gleichung 2.20 die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, ein Loch welches bei $\mathbf{1}$ erzeugt wurde bei $\mathbf{2}$ zu finden. Die Hedin-Gleichungen lauten

$$\Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = i \int d\mathbf{3}d\mathbf{4} G(\mathbf{1}, \mathbf{3}^+) W(\mathbf{1}, \mathbf{4}) \Gamma(\mathbf{3}, \mathbf{2}, \mathbf{4}), \quad (2.21)$$

$$G(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = G_0(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \int d\mathbf{3}d\mathbf{4} G_0(\mathbf{1}, \mathbf{3}) \Sigma(\mathbf{3}, \mathbf{4}) G(\mathbf{4}, \mathbf{2}), \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} \Gamma(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}) &= \delta(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \delta(\mathbf{1}, \mathbf{3}) \\ &+ \int d\mathbf{4}d\mathbf{5}d\mathbf{6}d\mathbf{7} \frac{\delta \Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2})}{\delta G(\mathbf{4}, \mathbf{5})} G(\mathbf{4}, \mathbf{6}) G(\mathbf{7}, \mathbf{5}) \Gamma(\mathbf{6}, \mathbf{7}, \mathbf{3}), \end{aligned} \quad (2.23)$$

$$P(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -i \int d\mathbf{3}d\mathbf{4} G(\mathbf{1}, \mathbf{3}) \Gamma(\mathbf{3}, \mathbf{4}, \mathbf{2}) G(\mathbf{4}, \mathbf{1}^+), \quad (2.24)$$

$$W(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = v(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \int d\mathbf{3}d\mathbf{4} v(\mathbf{1}, \mathbf{3}) P(\mathbf{3}, \mathbf{4}) W(\mathbf{4}, \mathbf{2}). \quad (2.25)$$

mit der Greenschen Funktion für nicht-wechselwirkende Teilchen G_0 , dem abgeschirmten Austausch W , der irreduziblen Polarisierbarkeit P und der Vertex Funktion Γ . Die einzelnen Größen werden im Folgenden genauer beschrieben, jedoch soll zunächst der Zusammenhang der einzelnen Gleichung verdeutlicht werden. Ist zum Beispiel die Bestimmung von G durch Gleichung 2.22, auch Dyson-Gleichung^[25,26] genannt, das Ziel, müsste zuerst Σ als

Funktion von Γ und W bestimmt werden. Letzteres ist selbst eine Funktion der Polarisierbarkeit P , und diese hängt wieder von der Vertex Funktion Γ ab. Somit bietet es sich an Γ anzunähern, um die Berechnung der anderen Größen zu erleichtern. In der von Hedin vorgeschlagenen Näherung wird dafür die zweite Zeile von Gleichung 2.23 vernachlässigt, wodurch die Gleichung 2.21 bis 2.25 dargestellt werden können als

$$\Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = iG(\mathbf{1}, \mathbf{2})W(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \quad (2.26)$$

$$G(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = G_0(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \int d\mathbf{3}d\mathbf{4}G_0(\mathbf{1}, \mathbf{3})\Sigma(\mathbf{3}, \mathbf{4})G(\mathbf{4}, \mathbf{2}), \quad (2.27)$$

$$\Gamma(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}) = \delta(\mathbf{1}, \mathbf{2})\delta(\mathbf{1}, \mathbf{3}), \quad (2.28)$$

$$P(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -iG(\mathbf{1}, \mathbf{2})G(\mathbf{2}, \mathbf{1}^+), \quad (2.29)$$

$$W(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = v(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \int d\mathbf{3}d\mathbf{4}v_c(\mathbf{1}, \mathbf{3})P(\mathbf{3}, \mathbf{4})W(\mathbf{4}, \mathbf{2}). \quad (2.30)$$

Dies wird auch als *GW*-Ansatz oder Näherung bezeichnet, da die Selbstenergie Σ mittels G und W angegeben werden kann (Gl. 2.26). Gleichung 2.29 wird auch als *Random Phase Approximation*^[27,28] (RPA) bezeichnet. In dieser werden alle austauschartigen Terme auf null gesetzt.

Im folgenden Unterabschnitt werden explizite Ausdrücke für G und W hergeleitet, um diese für die Berechnung von Σ zu nutzen. Wenn Σ bekannt ist, können Quasiteilchenenergien erhalten werden und als Ausgangspunkt für die Berechnung von Anregungsenergien mittels BSE genutzt werden.

2.3.2 Ausdruck für die Greensche Funktion

Die Greensche Funktion G kann ausgehend von ihrer Definition in Gleichung 2.20 und mit der Heaviside Stufenfunktion θ umgeschrieben werden zu

$$G(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -i\theta(t_1 - t_2) \langle N | \hat{\psi}(\mathbf{1}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{2}) | N \rangle + i\theta(t_2 - t_1) \langle N | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{2}) \hat{\psi}(\mathbf{1}) | N \rangle, \quad (2.31)$$

wobei $\theta = 1$ wenn $t_1 > t_2$, andernfalls $\theta = 0$. Aufgrund der Vollständigkeitsbeziehung für $(N-1)$ - und $(N+1)$ -Zustände, ergibt sich G weiter zu^[29]

$$\begin{aligned} G(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \tau) = & -i\theta(\tau) \sum_a \langle N | \hat{\psi}(\mathbf{x}_1) | N+1, A \rangle \langle N+1, A | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_2) | N \rangle \exp\{-i(E_{N+1,A} - E_N)\tau\} \\ & + i\theta(-\tau) \sum_i \langle N | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_2) | N-1, I \rangle \langle N-1, I | \hat{\psi}(\mathbf{x}_1) | N \rangle \exp\{-i(E_N - E_{N-1,I})\tau\}, \end{aligned} \quad (2.32)$$

mit der Energie des Grundzustands E_N , und der Energie der a -ten und i -ten angeregten Zustände $E_{N+1,a}$ und $E_{N-1,i}$. Der Wechsel zu der Zeitdifferenz $\tau = t_1 - t_2$ in Gleichung 2.32 ist aufgrund der Invarianz von G , gegenüber Variationen in der Zeit, möglich. Durch einen Wechsel in den Frequenzraum mit der Fouriertransformation von θ ,

$$\theta(\pm\tau) = \mp \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi i} \frac{e^{-i\omega\tau}}{\omega \pm i0^+}, \quad (2.33)$$

kann G in die Lehmann-Darstellung überführt werden,

$$G(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \omega) = \sum_a \frac{f_a(\mathbf{x}_1) f_a^*(\mathbf{x}_2)}{\omega - \epsilon_a + i0^+} + \sum_i \frac{f_i(\mathbf{x}_1) f_i^*(\mathbf{x}_2)}{\omega - \epsilon_i - i0^+}. \quad (2.34)$$

mit den Quasiteilchenamplituden (oder Lehmann-Amplituden) $f_a(\mathbf{x}) = \langle N | \hat{\psi}(\mathbf{x}) | N+1, a \rangle$ und $f_i(\mathbf{x}) = \langle N-1, i | \hat{\psi}(\mathbf{x}) | N \rangle$, sowie den Quasiteilchenenergien $\epsilon_a = E_{N+1,a} - E_N$ und $\epsilon_i = E_N - E_{N-1,i}$. Diese Darstellung verdeutlicht, dass die Quasiteilchenenergien dem negativen der Elektronenaffinität und Ionisierungsenergie entsprechen, welche durch Photoelektronenspektroskopie experimentell bestimmt werden können.^[11]

Die Quasiteilchenamplituden ergeben sich aus dem iterativen Lösen der Hedin-Gleichungen, was im nächsten Abschnitt diskutiert wird, als Startpunkt wird oftmals auf KS-Orbitale zurückgegriffen. Die nicht-wechselwirkende Greensche Funktion G_0 ergibt sich damit zu

$$G_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \omega) = \sum_a \frac{\phi_a(\mathbf{x}_1) \phi_a^*(\mathbf{x}_2)}{\omega - \epsilon_a + i0^+} + \sum_i \frac{\phi_i(\mathbf{x}_1) \phi_i^*(\mathbf{x}_2)}{\omega - \epsilon_i - i0^+}, \quad (2.35)$$

wobei die Summen über a und i über die virtuellen und besetzten Orbitale laufen. Damit ist ein Ausdruck für die Greensche Funktion G gefunden. Für die Bestimmung der Selbstenergie Σ , wird im nächsten Unterabschnitt ein Ausdruck für den abgeschirmten Austausch W präsentiert.

2.3.3 Ausdruck für den abgeschirmten Austausch

Den abgeschirmten Austausch W mit der Definition (Gl. 2.17) direkt über Gleichung 2.30 zu berechnen würde die Inversion der irreduziblen Polarisierbarkeit P erfordern (Gl. 2.29), da die dielektrische Funktion ϵ ,

$$\epsilon(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \delta(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \int d\mathbf{3} \nu_c(\mathbf{1}, \mathbf{3}) P(\mathbf{3}, \mathbf{2}), \quad (2.36)$$

als ϵ^{-1} in die Gleichung 2.30 eingeht. Anstelle von P kann auch die reduzible Polarisierbarkeit χ genutzt werden um W anzugeben. Der Zusammenhang zwischen χ , P und ϵ ist gegeben mit^[30]

$$\chi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = P(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \int d\mathbf{3}d\mathbf{4} P(\mathbf{1}, \mathbf{3}) \nu_c(\mathbf{3}, \mathbf{4}) \chi(\mathbf{4}, \mathbf{2}) \quad (2.37)$$

und

$$\epsilon^{-1}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \delta(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \int d\mathbf{3} \nu_c(\mathbf{1}, \mathbf{3}) \chi(\mathbf{3}, \mathbf{2}). \quad (2.38)$$

Damit ergibt sich der abgeschirmte Austausch zu

$$W(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \nu_c(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \int d\mathbf{3}d\mathbf{4} \nu_c(\mathbf{1}, \mathbf{3}) \chi(\mathbf{3}, \mathbf{4}) \nu_c(\mathbf{4}, \mathbf{2}), \quad (2.39)$$

wobei W direkt von χ abhängt. Die reduzible Polarisierbarkeit χ stellt außerdem die zentrale Größe der bereits vorgestellten TDDFT dar. Durch diesen und den vorherigen Unterabschnitt sind Ausdrücke für G und W gegeben, dadurch ist eine Berechnung der Selbstenergie Σ möglich.

2.3.4 Stufen der Selbstkonsistenz

Für die Bestimmung von G und W , um anschließend die Selbstenergie Σ zu berechnen, gibt es im Rahmen der GW -Näherung verschiedene Ansätze. Diese unterscheiden sich darin ob das fundamentale Gleichungssystem (Abschn. 2.3.1) bis zur Selbstkonsistenz gebracht wird um G oder W zu bestimmen oder nach der nullten Iteration abgebrochen wird. Für die Vorstellung dieser Ansätze ist einerseits die GW -Näherung in Abbildung 2.1 graphisch dargestellt. Andererseits wird angenommen, dass die Selbstenergie Σ bereits aus G und W bestimmt werden kann. Zwei Methoden dafür werden erst im nächsten Abschnitt vorgestellt. Ist die Selbstenergie einmal bekannt, können die Quasiteilchenenergien als Korrektur zu den Orbitalenergien der Referenzmethode (ϵ_{ref} ; Referenz ist HF oder DFT) bestimmt werden^[30]

$$\epsilon_i^{QP} = \epsilon_i^{\text{ref}} + \langle \phi_i(\mathbf{x}) | \Sigma - V_{\text{XC}} | \phi_i(\mathbf{x}) \rangle. \quad (2.40)$$

Bei diesem Ansatz werden nur die Quasiteilchenenergien korrigiert, für die Quasiteilchenamplituden wird auf die Orbitale der Referenzmethode zurückgegriffen. Da die Quasiteilchenenergien in Gleichung 2.40 von sich selbst abhängen, kann die Gleichung durch Iteration oder Linearisierung gelöst werden.^[30]

G_0W_0

Angefangen bei der nicht-selbstkonsistenten Lösung des fundamentalen Gleichungssystems, wird ausgehend von der Greenschen Funktion G , in Abbildung 2.1, für die nullte Iteration die

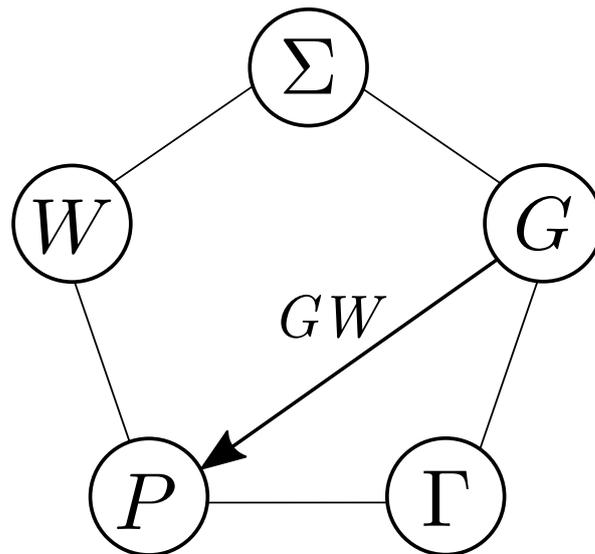


Abbildung 2.1: Illustration des Zusammenhangs der Hedin-Gleichungen untereinander. Durch die GW -Näherung kann die Berechnung der Vertex Funktion Γ vermieden werden.

Greensche Funktion für nicht wechselwirkende Teilchen G_0 nach Gleichung 2.35 bestimmt. Aus dieser kann P bzw. χ erhalten werden (schwarzer Pfeil in Abb. 2.1) und damit der abgeschirmte Austausch W_0 . Abschließend wird die Selbstenergie Σ aus G_0 und W_0 berechnet, daher wird dieser Ansatz auch als $G_0 W_0$ bezeichnet. Damit können die Quasiteilchenenergien nach Gleichung 2.40 erhalten werden. Dabei bleiben die Orbitale, welche für die Bildung von G_0 verwendet wurden, unverändert, lediglich die Orbitalenergien werden durch die Quasiteilchenenergien ersetzt. Dies stellt in der Regel eine deutliche Verbesserung der Beschreibung der elektronischen Struktur eines Systems gegenüber der Referenz dar. Jedoch nur wenn die gewählte Referenz bereits nah an der selbst-konsistenten Lösung des fundamentalen Gleichungssystem (Abschn. 2.3.1 und Abb. 2.1) ist.

evGW

Für die nächste Iteration des fundamentalen Gleichungssystems werden die bereits bestimmten Quasiteilchenenergien (der nullten Iteration) genutzt um die Greensche Funktion G nach Gleichung 2.34 aufzustellen und wie oben beschrieben neue Quasiteilchenenergien (der ersten Iteration) zu bestimmen. Die Orbitale der Referenzmethode bleiben dabei unverändert. Die Iterationen des fundamentalen Gleichungssystems werden fortgesetzt bis die Quasiteilchenenergien selbstkonsistent sind. Dieser Ansatz wird auch als Eigenwert-selbstkonsistente GW (*eigenvalue-self-consistent*, evGW) bezeichnet. In dieser Arbeit wurde ausschließlich evGW für die Bestimmung der Quasiteilchenenergien verwendet.

qp-scGW

Ein weiterer Ansatz, genannt Quasiteilchen-selbstkonsistentes GW (*quasiparticle-self-consistent*, qp-scGW) berücksichtigt außerdem eine Korrektur der Orbitale, wodurch die

Quasiteilchenamplituden erhalten werden. Dafür wird ein effektiver Hamiltonoperator aufgestellt, für dessen Berechnung stellen die nach Gleichung 2.40 berechneten Beiträge für Σ nur die Diagonalelemente dar, weshalb zusätzlich noch die nicht-diagonalen Beiträge bestimmt werden müssen. Dieser erhöhte Rechenaufwand ist jedoch nicht nötig, da *evGW* bereits hinreichend gute Ergebnisse für die Quasiteilchenenergien liefert und eine Korrektur der Orbitale somit nicht durchgeführt werden muss.^[31]

2.3.5 Berechnung der Selbstenergie

Die analytische Berechnung der Selbstenergie Σ , um jede einzelne Orbitalenergie nach Gleichung 2.40 zu korrigieren, ist mit erheblichen Rechenaufwand verbunden und skaliert mit N^6 , wobei N die Systemgröße angibt.^[17] Um dies zu umgehen können die Analytische Fortsetzung^[17,32] (*Analytic Continuation*, AC) und die Konturdeformation^[33,34] (*Contour Deformation*, CD) genutzt werden um die Selbstenergie Σ zu berechnen. Dafür wird die Selbstenergie Σ in einen Austausch- (*exchange*, X) und Korrelationsanteil (*correlation*, C) getrennt,

$$\Sigma = \Sigma_X + \Sigma_C. \quad (2.41)$$

Der Austauschanteil entspricht, wie anfangs bereits erwähnt, dem HF Austausch. Somit muss nur eine geeignete Methode gefunden werden um den Korrelationsanteil Σ_C zu bestimmen.

AC-GW

Die Analytische Fortsetzung einer Funktion von der imaginären Achse auf die reelle Achse kann mittels Padé Approximation erfolgen.^[11,35] Dies ist vor allem für den Korrelationsanteil der Selbstenergie Σ_C von Interesse. Dieser besitzt für reelle Frequenzen viele Polstellen, die infinitesimal über oder unter der reellen Achse liegen. Für imaginäre Frequenzen besitzt Σ_C aber keine Polstellen.^[11,36,37] Somit ist es von Vorteil Σ_C zunächst für einen Satz an imaginären Frequenzen zu bestimmen, um dann mittels Padé Approximation Σ_C an den benötigten reellen Frequenzen zu berechnen.^[11,17] Im AC-GW-Ansatz wird nur die Quasiteilchenenergie für das HOMO und LUMO berechnet und die anderen Orbitale entsprechend verschoben. Daher ist die verlässliche Anwendbarkeit von AC-GW auf Valenzorbitale beschränkt.^[11]

CD-GW

Wie bereits erwähnt besitzt Σ_C entlang der reellen Achse Polstellen, die infinitesimal über oder unter der Achse liegen, dies ist anhand der Polstellen von G als Punkte in Abbildung 2.2 verdeutlicht. Durch ein Integral entlang einer Kontur, dargestellt durch die rote Kurve in

Abbildung 2.2, lässt sich der Beitrag von reellen und imaginären Frequenzen über den Residuensatz als Summe der Residuen der eingeschlossenen Polstellen angeben.^[11,36] Damit wird eine direkte Berechnung von Σ_C für reelle Frequenzen vermieden. Der Beitrag von Σ_C bei reellen Frequenzen kann anschließend durch das Abziehen des Beitrags bei imaginären Frequenzen erhalten werden. Dieser Zusammenhang kann wie folgt ausgedrückt werden

$$\begin{aligned} \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = & \frac{i}{2\pi} \oint d\omega' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega + \omega') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega') \\ & - \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega + i\omega') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', i\omega'), \end{aligned} \quad (2.42)$$

mit den Polstellen von G bei

$$\omega'_m = \epsilon_m - \omega + i0^+ \operatorname{sgn}(\epsilon_F - \epsilon_m), \quad (2.43)$$

wobei ϵ_F für das Fermi-Level steht. Gleichung 2.43 stellt dabei nur eine andere Schreibweise für den Nenner von Gleichung 2.34 bzw. 2.35 dar, anstelle von getrennten Summen über besetzte und unbesetzte Indizes läuft m über beide. Für Gleichung 2.42 wird die Kontur so gelegt, dass die Polstellen entweder im ersten oder dritten Quadranten von Abbildung 2.2 liegen. In Abbildung 2.2 selbst ist der Fall $\omega < \epsilon_m < \epsilon_F$ dargestellt. Es sei angemerkt, dass in der Implementierung von CD-GW in TURBOMOLE ein Unterschied zu anderen Arbeiten^[38] besteht. Die Residuen welche direkt auf einer Kontur liegen werden dabei besonders betrachtet und mit $\pm \frac{1}{2}$ gewichtet.^[17] Wenn CD-GW nur für die Korrektur des HOMO und LUMO genutzt wird, entspricht es AC-GW. Jedoch können mittels CD-GW auch mehrere Orbitale korrigiert werden, was den Rechenaufwand zwar erhöht, aber auch die Beschreibung von elektronischen Anregungen aus den entsprechenden Orbitalen verbessern kann. Die Anzahl der korrigierten Orbitale kann in Klammern mit angegeben werden, z.B. CD-GW(10) für die Korrektur der zehn höchsten besetzten und der zehn niedrigsten unbesetzten Orbitale.

2.3.6 Bethe-Salpeter Gleichung

Die bisher beschriebene GW-Näherung befasst sich mit dem Prozess des Hinzufügens oder Entfernens eines Elektrons aus einem System, auch geladene Anregung genannt. Wie bereits erwähnt, eignet sich GW damit die Prozesse bei der experimentellen Photoelektronenspektroskopie zu beschreiben.^[11] Um optische Eigenschaften von Systemen zu beschreiben ist es jedoch notwendig neutrale (optische) Anregungen zu beschreiben, diese können mit Hilfe der Bethe-Salpeter Gleichung berechnet werden. Diese berücksichtigt in Gleichung 2.24, der irreduziblen Polarisierbarkeit P ohne GW-Näherung, eine Korrektur durch den Vertex Γ .^[39] Diese Korrektur kann als ein Beitrag von der korrelierten Bewegung von Elektron und

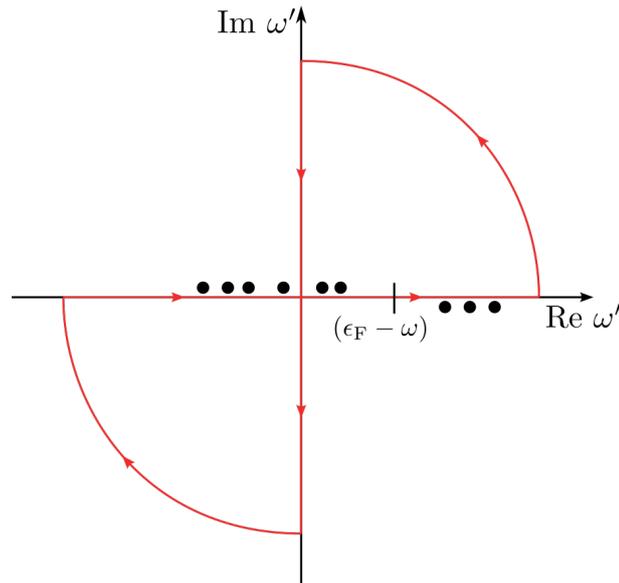


Abbildung 2.2: Kontur für die Berechnung der Selbstenergie Σ bei reellen Frequenzen, also rote Linie, und die Polstellen der Greenschen Funktion G die infinitesimal über oder unter der Achse liegen. Dargestellt ist der Fall bei dem besetzte Zustände im ersten Quadranten liegen, für unbesetzte wird die Kontur verschoben damit die entsprechenden Polstellen im dritten Quadranten liegen.

Loch verstanden werden. Zur Beschreibung dieser korrelierten Bewegung reicht die bisher besprochene Greensche Funktion G (Gl. 2.20) nicht aus, da sie nur Elektron oder Loch beschreibt. Analog lässt sich jedoch eine Greensche Funktion G definieren, die die Bewegung von Elektron und Loch gemeinsam beschreiben kann,

$$G(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \mathbf{3}, \mathbf{4}) = (-i)^2 \langle N | T [\hat{\psi}(\mathbf{1}) \hat{\psi}(\mathbf{2}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{4}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{3})] | N \rangle, \quad (2.44)$$

wobei sich der Faktor $(-i)^2$ für die Konsistenz zu Gleichung 2.20 ergibt. Damit lässt sich die Polarisierbarkeit für die nicht-wechselwirkende Teilchen L_0 angeben als

$$L_0(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \mathbf{3}, \mathbf{4}) = G(\mathbf{1}, \mathbf{3}) G(\mathbf{2}, \mathbf{4}), \quad (2.45)$$

Die Polarisierbarkeit für die korrelierte Bewegung von Elektron und Loch folgt als

$$L(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \mathbf{3}, \mathbf{4}) = -G(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \mathbf{3}, \mathbf{4}) + G(\mathbf{1}, \mathbf{3}) G(\mathbf{2}, \mathbf{4}), \quad (2.46)$$

wobei die nicht-wechselwirkende (unabhängige) Bewegung von Teilchen und Loch herausgerechnet wird. Es sei angemerkt, es gibt in der Literatur verschiedene Konventionen um L

(bzw. G) zu definieren.^[36] Diese unterscheiden sich im Vorzeichen und der Reihenfolge der Indizes. Die Bethe-Salpeter Gleichung kann damit angegeben werden als

$$L(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \mathbf{3}, \mathbf{4}) = L_0(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \mathbf{3}, \mathbf{4}) + \int d\mathbf{5}d\mathbf{6}d\mathbf{7}d\mathbf{8} L_0(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \mathbf{3}, \mathbf{4}) \Xi^{\text{BSE}}(\mathbf{5}, \mathbf{6}; \mathbf{7}, \mathbf{8}) L(\mathbf{7}, \mathbf{8}; \mathbf{3}, \mathbf{4}), \quad (2.47)$$

mit dem Bethe-Salpeter Kernel Ξ^{BSE} ,

$$\Xi^{\text{BSE}}(\mathbf{5}, \mathbf{6}; \mathbf{7}, \mathbf{8}) = -i v_c(\mathbf{5}, \mathbf{7}) \delta(\mathbf{5}, \mathbf{6}) \delta(\mathbf{7}, \mathbf{8}) + \frac{\partial \Sigma(\mathbf{5}, \mathbf{6})}{\partial G(\mathbf{7}, \mathbf{8})}, \quad (2.48)$$

der durch die GW-Näherung vereinfacht werden kann zu

$$\Xi^{\text{BSE}}(\mathbf{5}, \mathbf{6}; \mathbf{7}, \mathbf{8}) = -i v_c(\mathbf{5}, \mathbf{7}) \delta(\mathbf{5}, \mathbf{6}) \delta(\mathbf{7}, \mathbf{8}) + i W(\mathbf{5}, \mathbf{6}) \delta(\mathbf{5}, \mathbf{7}) \delta(\mathbf{6}, \mathbf{8}) \quad (2.49)$$

Die Bethe-Salpeter Gleichung lässt sich im Rahmen des statischen abgeschirmten Austauschs ähnlich zu TDDFT in Form einer Casida Gleichung angeben,

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}, \quad (2.50)$$

mit

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_a^{\text{QP}} - \epsilon_i^{\text{QP}}) + v_{ia,jb} - W_{ij,ab}^{\text{QP}} \quad (2.51)$$

$$B_{ia,jb} = v_{ia,bj} - W_{ib,aj}^{\text{QP}} \quad (2.52)$$

Hierbei werden im Vergleich zu TDDFT, Gleichung 2.13 und 2.14, die Quasiteilchenenergien anstelle der KS-Orbitalenergien genutzt und der Austausch-Korrelations Kernel f_{XC} wird durch den abgeschirmten Austausch W ersetzt.

Eine weitere Möglichkeit um die Matrixelemente zu bilden, stellt ein Hybrid-Ansatz zwischen TDDFT und BSE dar. Die korrelationsaugmentierte BSE (*correlation-kernel-augmented* BSE, cBSE) ergibt sich zu^[13,18]

$$A_{ia,jb}^{\text{cBSE}} = \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_a^{\text{QP}} - \epsilon_i^{\text{QP}}) + v_{ia,jb} + f_{ia,jb}^{\text{C}} - W_{ij,ab}^{\text{KS}} \quad (2.53)$$

$$B_{ia,jb}^{\text{cBSE}} = v_{ia,bj} + f_{ia,bj}^{\text{C}} - W_{ib,aj}^{\text{KS}} \quad (2.54)$$

wobei der Korrelationsanteil des zuvor benutzten Dichtefunktional erhalten bleibt und der abgeschirmte Austausch wird aus den KS-Orbitalenergien gebildet, was die Beschreibung von Triplett-Anregungen verbessert.

2.4 Differentielle Vielkörperzerlegung

Im Rahmen von 3MET ist die Kooperativität von Metallatomen in Übergangsmetallkomplexen von Interesse. Als Kooperativität versteht man einen Beitrag zu einer physikalischen Eigenschaft, welcher über Zweikörperbeiträge oder additive Beiträge hinausgeht. Sie beschreibt die Drei- und Mehrkörperwechselwirkungen, die sich positiv oder negativ auf diese physikalische Eigenschaft auswirken können. Es bietet sich daher an die Kooperativität in Form einer Vielkörperzerlegung zu beschreiben.^[40] Dafür muss das zu untersuchende System in Untersysteme geteilt werden. Die Einteilung ist bei schwach wechselwirkenden Teilsystem eindeutig, zum Beispiel bei Clustern aus Wassermolekülen.^[41] Wohingegen die Einteilung bei einem stark wechselwirkenden System,^[42] wie einem Übergangsmetallkomplex, weniger eindeutig ist. Dadurch ist das Angeben von Absolutwerten für die Kooperativität in einem einzigen Komplex erschwert. Hingegen kann die Änderung der Kooperativität zwischen zwei Komplexen in Form der differentiellen Vielkörperzerlegung (*differential Many-Body Expansion*, dMBE)^[43] eindeutig bestimmt werden. In der dMBE wird zuerst ein Start- und Ziel-Komplex für die Betrachtung festgelegt. In dem folgenden Beispiel ist der Start-Komplex $\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ und der Ziel-Komplex $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{L}_3$ mit $\text{L} = 2$ -(Diphenylphosphino)pyridin. Es soll daher die Änderung der Kooperativität bestimmt werden, die auftritt wenn die Ag und Cl Atome durch Cu und I Atome substituiert werden. Dabei werden im Fall der Halogene beide Atome auf einmal substituiert. Die Gleichungen für eine dMBE werden im Folgenden für dieses Beispiel vorgestellt und die Ergebnisse der dMBE, sowie weitere Erkenntnisse über die $\text{M}_2\text{X}_2\text{L}_3$ Komplexe, werden in Kapitel 6 diskutiert.

Die Änderung einer Eigenschaft (ΔP) zwischen zwei Komplexen kann als Differenz zwischen den beiden Komplexen angegeben werden, $\Delta P = P(\text{CuCuI}_2) - P(\text{AgAgCl}_2)$. Darin enthalten sind neben der Änderung der Kooperativität oder Dreikörperterm ($\Delta P^{(3)}$), auch die Ein- und Zweikörperterme ($\Delta P^{(1)}$, $\Delta P^{(2)}$). Diese müssen zunächst bestimmt und anschließend abgezogen werden um die Änderung in der Kooperativität zu erhalten,

$$\begin{aligned}\Delta P^{(3)} &= \Delta P - \Delta P^{(1)} - \Delta P^{(2)}, \\ &= P(\text{CuCuI}_2) - P(\text{AgAgCl}_2) - \Delta P^{(1)} - \Delta P^{(2)}.\end{aligned}\tag{2.55}$$

In Gleichung 2.55 und den folgenden Gleichungen sind die, vom Start-Komplex ausgehend, substituierten Atome bzw. Atomgruppen für eine bessere Übersichtlichkeit rot markiert. Für

$\Delta P^{(1)}$ muss die Eigenschaft P für die einfach substituierten Systeme ebenfalls bestimmt und anschließend die Differenz zum Start-Komplex gebildet werden,

$$\begin{aligned}\Delta P^{(1)} &= \Delta P_1^{(1)} + \Delta P_2^{(1)} + \Delta P_3^{(1)}, \\ \Delta P_1^{(1)} &= P(\text{CuAgCl}_2) - P(\text{AgAgCl}_2), \\ \Delta P_2^{(1)} &= P(\text{AgCuCl}_2) - P(\text{AgAgCl}_2), \\ \Delta P_3^{(1)} &= P(\text{AgAgI}_2) - P(\text{AgAgCl}_2).\end{aligned}\tag{2.56}$$

Ähnliches gilt für $\Delta P^{(2)}$, jedoch müssen die zwei Einkörperterme für die entsprechende Substitution abgezogen werden, um eine doppelte Betrachtung der Beiträge zu vermeiden,

$$\begin{aligned}\Delta P^{(2)} &= \Delta P_{12}^{(2)} + \Delta P_{23}^{(2)} + \Delta P_{13}^{(2)}, \\ \Delta P_{12}^{(2)} &= P(\text{CuCuCl}_2) - P(\text{AgAgCl}_2) - \Delta P_1^{(1)} - \Delta P_2^{(1)}, \\ \Delta P_{23}^{(2)} &= P(\text{AgCuI}_2) - P(\text{AgAgCl}_2) - \Delta P_2^{(1)} - \Delta P_3^{(1)}, \\ \Delta P_{13}^{(2)} &= P(\text{CuAgI}_2) - P(\text{AgAgCl}_2) - \Delta P_1^{(1)} - \Delta P_3^{(1)}.\end{aligned}\tag{2.57}$$

Wenn die Eigenschaft P für die acht Komplexe (Start-Komplex, Ziel-Komplex und sechs Untersysteme) bestimmt ist, kann damit die Änderung der Kooperativität durch Gleichung 2.55 berechnet werden.

Die Bestimmung der Eigenschaft P kann auf zwei Arten erfolgen. Einerseits kann für jeden der acht Komplexe die Struktur optimiert werden. Damit wird der Einfluss der elektronischen und strukturellen Änderung auf die Eigenschaft P wiedergegeben. Wird P an, zum Beispiel, der Struktur des Ziel-Komplexes bestimmt, das heißt nach Substitution werden die Strukturen nicht optimiert, wird nur der Einfluss der elektronischen Änderung beschrieben. Durch die Unterscheidung in elektronischen und strukturellen Beitrag der Kooperativität für P lassen sich weitere Einsichten in die Komplexe gewinnen. Es sei angemerkt, sollten die zu untersuchenden Komplexe eine C_3 -Achse aufweisen, reduziert sich der Rechenaufwand, da sich viele Terme in den Gleichungen 2.55 bis 2.57 gleichen würden.

Die dMBE konnte bereits erfolgreich auf zwei triangulo Komplexe $[\text{M}_3\{\text{Si}(\text{mtMe})_3\}_2]$ ($\text{M}=\text{Pd}/\text{Pt}$, mt^{Me} = methimazole) und zwei tritopische Triphenyl basierte N-heterocyclischen Carben Rh/Ir Komplexe angewendet werden. Sie gab dabei korrekt die erhöhte Kooperativität in den triangulo Komplexen im Vergleich zu den tritopischen wieder, was auf die räumliche Nähe der Metalle in den triangulo Komplexen zurückgeführt wurde.^[43]

2.5 Sun Grid Engine und Job-Reihen

Im Arbeitskreis für Theoretische Chemie wird die Sun Grid Engine^[44] (SGE) als Aufgabenplaner (*Job-Scheduler*) verwendet, um anstehende Jobs effizient auf dem Rechencluster zu verteilen.^[45] Der Begriff Job steht dabei allgemein für eine einzelne quantenchemische Rechnung oder auch mehrere aufeinander folgende Rechnungen. Ein Rechencluster wie er für Forschungsgruppen in der Theoretischen Chemie üblich ist, besteht vereinfacht aus einem Kopfknoten, der über ein Netzwerk mit mehreren Rechenknoten verbunden ist. Auf dem Kopfknoten werden die Input-Dateien für einen Job vorbereitet und für die eigentliche Rechnung auf einen der Rechenknoten übertragen. Diese Zuweisung auf welchem Rechenknoten ein Job durchgeführt wird übernimmt SGE. Die folgenden Erläuterungen beziehen sich auf das arbeitskreisinterne Netzwerk. Für das Ressourcenmanagement benötigt SGE Auskunft über den zu erwartenden Ressourcenverbrauch (Festplattenspeicher, Anzahl der CPU, etc.) und die zu erwartende Dauer eines Jobs. Diese Angaben muss der Benutzer in einem Run-Skript machen. Das Run-Skript ist ebenfalls für den Datentransfer zwischen dem Kopfknoten und den Rechenknoten zuständig und stellt somit eine zentrale Kontrollinstanz für den Job dar. Das arbeitskreisinterne Run-Skript wurde vom Verfasser dieser Arbeit erweitert um die Verwendung von Job-Reihen (*Job-Arrays*; -t Option des `qsub` Befehls)^[46] zu erlauben. Diese ermöglichen es anstelle von N einzelnen Jobs, einen einzigen Job mit N untergeordneten Jobs durchzuführen. Das ist von Vorteil wenn für die Beantwortung einer wissenschaftlichen Fragestellung mehrere 10 000 oder 100 000 Jobs notwendig sind. Zum Beispiel wurde in der Masterarbeit^[47] von Timais Janz ein *Shell*-Skript geschrieben, welches dabei helfen soll eine globale Minimumsstruktur für einen Übergangsmetallkomplex zu bestimmen. Dafür werden einzelne Liganden oder Atomgruppen rotiert und als Ausgangspunkt für Strukturoptimierungen genutzt. Diese Strukturen weisen alle möglichen Kombinationen an rotierten Liganden oder Atomgruppen auf. Einer der untersuchten Komplexe war ein $\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{L}_3$ ($\text{L} = 2\text{-(Diphenylphosphino)pyridin}$) Komplex für den knapp 330 000 Strukturen erzeugt wurden, dieser Komplex wird ebenfalls in Kapitel 6 beschrieben. Diese Vielzahl an Strukturoptimierungen stellte eine hochgradig parallelisierbare (*embarrassingly parallel*) Aufgabe dar, welche durch Job-Reihen benutzerfreundlich durchgeführt werden konnte. Außerdem wurden für diese Arbeit Job-Reihen für die numerische Berechnung von Kraftkonstanten und IR Intensitäten genutzt. Das Programm Paket TURBOMOLE^[48] stellt dafür das `NumForce` Skript zur Verfügung. Mit diesem wurden die Input-Dateien erzeugt und anschließend die einzelnen Rechnungen durch eine Job-Reihe durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen wurden dann in geeigneter Weise dem `NumForce` Skript präsentiert. Dieses konnte damit die numerische Berechnung fortsetzen.

3 Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz

Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (*Thermally Activated Delayed Fluorescence*, TADF) stellt eine Art der Emission dar, welche in OLEDs auftreten kann. Die meisten der Komplexe, welche in dieser Arbeit untersucht werden, sind aufgrund ihrer TADF-Eigenschaften von Interesse. Daher werden die grundlegenden Aspekte von TADF im Folgenden besprochen. Vor allem wird herausgearbeitet, was bei der quantenchemischen Beschreibung von TADF zu beachten ist.

3.1 Emissionsarten in Organischen Leuchtdioden

Die Lumineszenz in OLEDs resultiert aus Elektron-Loch Rekombinationen, die Verteilung liegt daher bei 3 : 1 zwischen dem T_1 - und S_1 -Zustand. Anhand eines Beispiels^[49] kann dies veranschaulicht werden, dabei ist eine Trägermatrix mit einem emittierenden Komplex (Emitter) dotiert. Abhängig vom Emitter kann dieser ein Elektron oder ein Loch einfangen, in diesem Beispiel soll es ein Loch sein. Wird ein externes Potential angelegt, wandern Elektronen in Richtung der Anode. Zu einem gewissen Zeitpunkt kommt eines der negativ geladenen Elektronen dem positiv geladenen Loch im Emitter so nah, dass ein Elektron-Loch Paar gebildet wird. Der Spin des Lochs wird dabei durch das Elektron, welches am Emitter verblieben war, bestimmt. Damit kann es zu vier möglichen Rekombinationen im Emitter kommen, einem angeregten Singulett Zustand (entspricht dem S_1 -Zustand) und drei Zuständen mit Triplett Besetzung (entsprechen dem T_1 -Zustand). Im statistischen Limit führt dies zu einer Besetzung vom T_1 -Zustand mit 75% und S_1 -Zustand mit 25%. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 3.1 nochmals dargestellt. An diesem Punkt gibt es vier Prozesse, durch die der Emitter über Emission wieder in den S_0 -Zustand gelangen kann:^[50]

- i. $S_1 \xrightarrow{k_{S_1}} S_0 + h\nu$; Fluoreszenz,
- ii. $T_1 \xrightarrow{k_{T_1}} S_0 + h\nu$; Phosphoreszenz,
- iii. $2T_1 \xrightarrow{k_{TTA}} S_0 + S_1 \longrightarrow 2S_0 + h\nu$; Triplett-Triplett Annihilation,

iv. $T_1 \xrightarrow{k_{rISC}} S_1 \xrightarrow{k_{S_1}} S_0 + h\nu$; Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz,

mit den impliziten Definitionen der Raten für diese Prozesse, welche im nächsten Unterabschnitt kurz betrachtet werden. Prozess i beschreibt OLEDs, die auf purer Fluoreszenz basieren und daher eine maximale interne Effizienz von 25% erreichen können, in Abbildung 3.1 blau dargestellt. Die interne Effizienz beschreibt dabei das Photon zu Elektronen Verhältnis, bei einem Wert von 100% wird aus jedem erzeugten Elektron ein Photon erhalten. Mit Hilfe der Triplett-Triplett Annihilation, Prozess iii, kann eine maximale interne Effizienz von 62,5% für die Fluoreszenz erhalten werden, die Annihilation ist in Abbildung 3.1 nicht dargestellt. Die Steigerung um 37,5% entspricht der Hälfte der 75%, da aus zwei T_1 -Zuständen ein Photon erhalten wird. Prozess ii beschreibt phosphoreszierende OLEDs, diese sind heutzutage in kommerziellen OLED Bildschirmen verbaut und zeigen eine interne Effizienz von bis zu 100%. Erreicht wird dieser hohe Wert durch das ‚Ernten‘ des T_1 -Zustands (*triplet-harvesting*). Durch ein Schwermetall, wie z. B. Iridium, erlaubt die Spin-Bahn Kopplung die Interkombination (*Intersystem Crossing, ISC*) vom S_1 -Zustand zum T_1 -Zustand. Zu den 75% des T_1 -Zustands können dadurch zusätzlich noch die 25% des S_1 -Zustands zur Phosphoreszenz beitragen. Dies ist in Abbildung 3.1 durch die grünen Pfeile angedeutet.

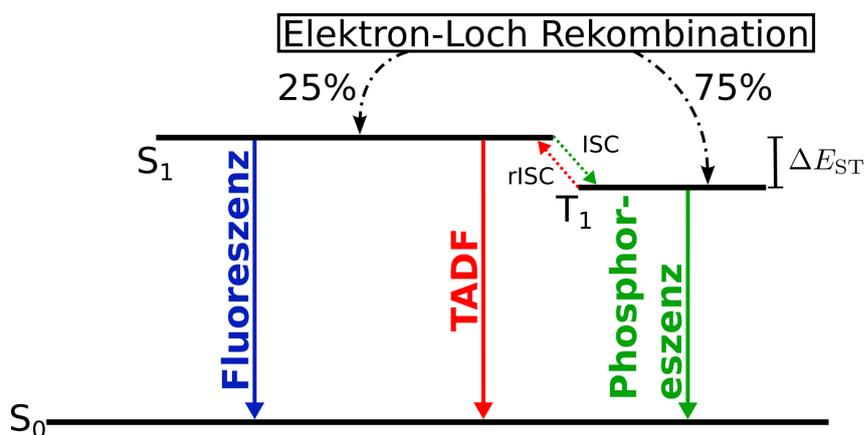


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung von Emissionsarten in einer organischen Leuchtdiode, gezeigt sind Fluoreszenz und Phosphoreszenz, sowie thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (*Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF*), welche die Emission vom S_1 -Zustand ausgehend vom T_1 -Zustand durch umgekehrte Interkombination (*reverse Intersystem Crossing, rISC*) beschreibt, dies hängt unter anderem vom Energieunterschied zwischen dem S_1 -Zustand und T_1 -Zustand (ΔE_{ST}) ab.

TADF stellt Prozess iv dar. Durch einen geringen Energieunterschied zwischen dem S_1 -Zustand und T_1 -Zustand (ΔE_{ST}) ist die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass es durch thermische Aktivierung (z. B. bei Raumtemperatur) zu umgekehrter Interkombination (*reverse ISC, rISC*) vom T_1 -Zustand zum S_1 -Zustand kommen kann. In Abbildung 3.1 ist dies durch einen rot gepunkteten Pfeil gezeigt. Neben der eigentlichen Fluoreszenz vom S_1 -Zustand, kommt es damit zusätzlich zu einer verzögerten Fluoreszenz vom S_1 -Zustand (*singlet-harvesting*). Durch

TADF kann ebenfalls eine interne Effizienz von 100% erreicht werden. In der Regel handelt es sich um rein organische Moleküle oder Übergangsmetallkomplexe, mit zum Beispiel Cu^{I} oder Ag^{I} . Der Unterschied in der Lumineszenz und den TADF-Eigenschaften von Cu^{I} und Ag^{I} Übergangsmetallkomplexen wird in Kapitel 6 diskutiert.

3.2 Quantenchemische Beschreibung von thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz

Durch den vorangehenden Abschnitt wird verdeutlicht, dass für die Beschreibung von TADF die zwei Raten k_{S_1} und k_{rISC} betrachtet werden müssen.^[50,51] Die Wichtigkeit von k_{S_1} wird im nächsten Kapitel beschrieben. Für k_{rISC} ergibt sich der Zusammenhang mit ΔE_{ST} zu $k_{\text{rISC}} \propto e^{-\Delta E_{\text{ST}}/k_{\text{B}}T}$.^[50] Somit kann ein hoher Wert für k_{rISC} erreicht werden, wenn ΔE_{ST} klein ist. Es sei angemerkt, dass auch Spin-Bahn Kopplung oder Umgebungseffekte k_{rISC} beeinflussen können.^[50,52] Damit stellt ein kleiner Wert für ΔE_{ST} ein notwendiges, aber kein hinreichendes, Kriterium für TADF dar.

Vereinfacht liegt der Unterschied zwischen einem angeregten Singulett und Triplett Zustand im Spin des angeregten Elektrons. Folglich wäre es für einen kleinen ΔE_{ST} von Vorteil wenn der Spin des angeregten Elektrons zweitrangig ist. Allgemein kann dies durch eine räumliche Trennung von Loch und Elektron anhand eines Ladungstransfers erreicht werden. Für Übergangsmetallkomplexe entspricht dies einem Ladungstransfer vom Metall zum Liganden (*Metal to Ligand Charge Transfer*, MLCT). Von Interesse sind auch TADF Emitter mit einem Metall-Halogen Kern, für diese wäre es ein Ladungstransfer vom Metall und Halogen zum Liganden (*Metal and Halide to Ligand Charge Transfer*, M/XLCT). Visualisieren lässt sich die räumliche Trennung durch die natürlichen Übergangorbitale (*Natural Transition Orbitals*, NTOs), welche für einen MLCT eine geringere Überlappung aufweisen als für Liganden zentrierte (*Ligand Centered*, LC) Anregungen. Wenn es zum MLCT bzw. M/XLCT im S_1 -Zustand und T_1 -Zustand auf den selben Liganden kommt, kann dies zusätzlich zu strukturell ähnlichen S_1 - und T_1 -Zuständen führen. Damit wäre eine zusätzliche Verringerung von ΔE_{ST} zu erwarten, da keine zusätzliche Energie für strukturelle Veränderungen notwendig ist. Es sei angemerkt, diese Ausführungen sind nicht als allgemeingültig zu betrachten. Quantendynamische Untersuchungen für rein organische TADF Komplexe und Übergangsmetallkomplexe mit TADF-Eigenschaften haben gezeigt, dass angeregte Triplett Zustände mit einer lokalen Anregung (*Local Excitation*) ebenfalls k_{rISC} beeinflussen.^[51] Die angeregten Zustände mit lokalem Charakter können zum Beispiel als Intermediate beim Übergang auftreten oder erst einen Übergang vom T_1 -Zustand mit lokalem Charakter zum T_1 -Zustand mit Ladungstransfercharakter erfordern.^[53] Weiterhin konnte für einen rein organischen Komplex, welcher

kein TADF zeigte, durch die Koordination an einen Ag^I Komplex ΔE_{ST} reduziert werden, wodurch TADF ermöglicht wurde.^[54] Dabei zeigte der T_1 -Zustand sowohl lokalen Charakter als auch einen Ladungstransfercharakter. Dies alles verdeutlicht, dass die Beschreibung von TADF stark vom betrachteten System abhängt. Für diese Arbeit sind hauptsächlich dinukleare Cu^I Komplexe mit verbrückenden Halogenen und 2-(Diphenylphosphino)-pyridin (PyrPhos) Liganden von Interesse. Bei diesen liegt das höchste besetzte Molekülorbital (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) auf dem Metall-Halogen Kern und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO) auf der Pyridingruppe eines PyrPhos-Liganden.^[55,56] Somit ist für die niedrigste Anregung ein Ladungstransfer vom Metall-Halogen Kern auf die Pyridingruppe des verbrückenden Liganden zu erwarten. Wenn dieser Charakter am S_1 -Zustand und T_1 -Zustand vorliegt und ΔE_{ST} daher gering ist, kann davon ausgegangen werden, dass der untersuchte Komplex TADF-fähig ist.

Zusammengefasst können S_1 - und T_1 -Zustände mit einem Ladungstransfercharakter einen kleinen Wert für ΔE_{ST} und damit eine hohe k_{rISC} aufweisen. In dieser Arbeit werden deshalb die Strukturen der S_1 - und T_1 -Zustände von Übergangsmetallkomplexen mittels TDDFT bestimmt und anschließend die optischen Eigenschaften mit Hilfe der *GW*-BSE-Methode und TDDFT untersucht. Ein Wert für ΔE_{ST} wurde dabei ausschließlich für Anregungen mit einem Ladungstransfercharakter zum selben Liganden berechnet. Weiterhin wird die Art der Berechnung von ΔE_{ST} explizit mit angegeben. Die adiabatische Energiedifferenz als Differenz der niedrigsten vertikalen Anregungsenergien am S_1 -Zustand und T_1 -Zustand wird mit $\Delta E_{\text{ST}}^{\text{adia}}$ gekennzeichnet. Die Differenz der vertikalen Anregungsenergien am T_1 -Zustand bzw. S_0 -Zustand als $\Delta E_{\text{ST}}^{\text{vert}}(T_1)$ bzw. $\Delta E_{\text{ST}}^{\text{vert}}(S_0)$. Wenn ΔE_{ST} benutzt wird, ist der experimentell zu beobachtende Energieunterschied gemeint. Dieser kann durch die Verschiebung der Emission bei Abkühlung von Raumtemperatur auf 77 K bestimmt werden. Bei den tiefen Temperaturen reicht die thermische Energie für rISC nicht aus, wodurch es zu einer rotverschobenen Emission vom T_1 -Zustand kommt. Die daran beteiligten angeregten Triplett-Zustände können anhand von zeitaufgelöster Step-Scan Fourier-Transform-Infrarot (FTIR) Spektroskopie bestimmt werden. Dabei wird zunächst das statische Absorptionssignal der Probe bestimmt, dabei kommt es zu keiner Anregung der Probe. Anschließend wird der dynamische Prozess durch Anregung der Probe ausgelöst und die Änderungen im Spektrum gemessen. Durch Zusammenführen dieser Daten lässt sich das Step-Scan Differenzspektrum des angeregten Zustands darstellen. Die Banden welche im Grundzustandsspektrum nicht beobachtet werden, sind für den experimentell beobachteten angeregten Zustand charakteristisch.

4 Symmetrische Cu^I Komplexe für effizientere thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz

4.1 Einleitung

Für TADF-Emitter wird ein kleiner Energieunterschied zwischen dem S₁-Zustand und T₁-Zustand benötigt (Kap. 3), woraus ebenfalls eine geringe Abstrahlungsrate vom S₁- zum S₀-Zustand resultiert. Denn sowohl ΔE_{ST} als auch die Abstrahlungsrate hängen von der Überlappung der beteiligten Orbitale ab.^[57,58] Weiterhin lässt eine kleine Abstrahlungsrate die Wahrscheinlichkeit für Annihilationsprozesse steigen, was einen Verlust an Effizienz bedeutet.^[57,59] Durch das Ausnutzen von Symmetrie kann eine große Abstrahlungsrate, trotz geringem Energieunterschied zwischen dem S₁- und T₁-Zustand, erhalten werden. Dabei werden zwei Quasi-Monomere, welche TADF zeigen, zu einem Quasi-Dimer verbunden, welches z. B. Inversionssymmetrie aufweist.^[59] Das Übergangsdipolmoment der Quasi-Monomere hebt sich in einem der symmetrieadaptierten Zustände des Dimers auf, während es im zweiten symmetrieadaptierten Zustand zu einer Verstärkung kommt. Letzteres führt zu einer erhöhten Abstrahlungsrate bei fast unverändertem ΔE_{ST} . In diesem Kapitel werden zweikernige Cu^I Komplexe die durch zwei 1,2,4-Triazol (Trz) beschrieben. Diese Komplexe folgen der diskutierten Design-Strategie und werden auf ihre Eignung als TADF-Emitter hin untersucht werden.

4.2 Triazol-verbrückte Cu^I Komplexe

Die S₀-Zustände der Komplexe von Interesse sind in Abbildung 4.1 dargestellt und wurden ausgehend von der Kristallstruktur optimiert. Es handelt sich ausgehend von (NP)₂Cu₂Trz₂ um eine Variante mit Fluor-Substituenten (NP_F)₂Cu₂Trz₂, Aryl-Substituenten

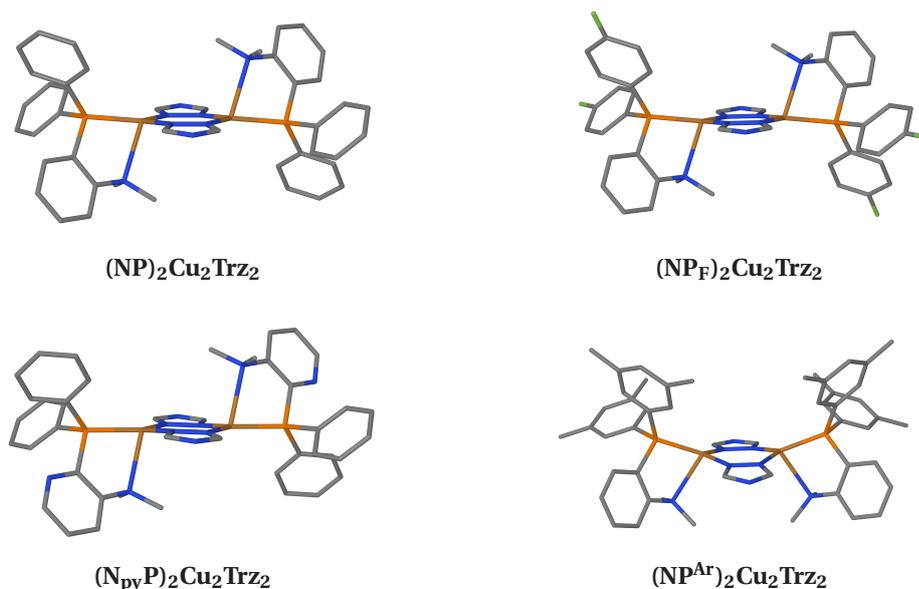


Abbildung 4.1: Strukturen für die optimierten S_0 -Zustände der vier 1,2,4-Triazol-verbrückten zweikernigen Cu^I Komplexe (CAM-B3LYP/SVPD; Wasserstoffatome für bessere Sichtbarkeit vernachlässigt; Cu in bronze, P in orange, N in blau, C in grau, F in grün).

$(\text{NP}^{\text{Ar}})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$ und einem Pyridinring anstelle eines Phenylrings $(\text{N}_{\text{py}}\text{P})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$. Die Komplexe zeigen C_i -Symmetrie für $(\text{NP})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$, $(\text{NPF})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$ und $(\text{N}_{\text{py}}\text{P})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$, wohingegen $(\text{NP}^{\text{Ar}})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$ eine C_s -Symmetrie aufweist. Bereitgestellt wurden die Kristallstrukturen von Xuemin Gan aus der Arbeitsgruppe von Prof. Stefan Bräse (KIT).

Computermethoden

Alle Rechnungen wurden mit TURBOMOLE^[48] und der Zerlegung der Einheit (*Resolution of Identity*, RI) Näherung,^[60] unter Ausnutzung der Symmetrie, durchgeführt. Als Funktional wurde CAM-B3LYP^[61] genutzt. Für die Kohlenstoffatome in den Triazolen, sowie die Cu, P und N Atome wurde die def2-SVPD Basis genutzt, für die restlichen Atome def2-SVP. Diese Kombination wird mit SVPD abgekürzt. Die numerische Integration für die Berechnung der Energie wurde mit dem Gitter der Größe vier durchgeführt.^[62] Außerdem wurde die Ableitung nach den Gewichtungen berücksichtigt.^[63] Für alle Strukturoptimierungen, Grundzustand und angeregte Zustände, wurde ein Energiekriterium von $10^{-7} E_h$ und für die Gradienten von $10^{-5} E_h/a_0$ genutzt. Die Optimierung der angeregten Zustände wurde zudem mit der Tamm-Dancoff Näherung^[21] durchgeführt.

4.2.1 Strukturaufklärung

Zum Vergleich der optimierten S_0 -Zustände mit der Kristallstruktur wurden zwei Winkel herangezogen. Einerseits der Schnittwinkel θ zwischen der Cu–P–N_L und Cu–N_{Tri}–N_{Tri} Ebene,

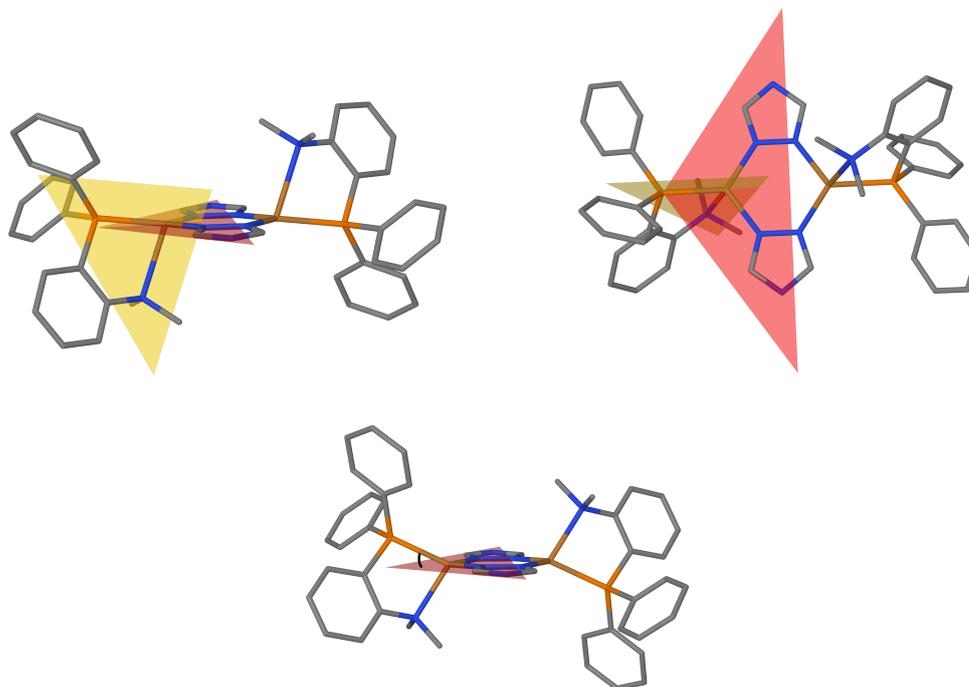


Abbildung 4.2: Oben: Winkel θ entspricht dem Schnittwinkel der Cu–P–N_L (gelb) und Cu–N_{Trz}–N_{Trz} (rot) Ebene, welche beispielhaft am S₀-Zustand von **(NP)₂Cu₂Trz₂** gezeigt werden. Dabei stehen N_L und N_{Trz} für das Stickstoff vom Liganden und den verbrückenden Triazolen. Unten: Darstellung des Schnittwinkels ϕ der Cu–P Bindung und Cu–N_{Trz}–N_{Trz} Ebene am Beispiel vom T₁-Zustand von **(NP)₂Cu₂Trz₂**.

Tabelle 4.1: Ebenenschnittwinkel θ der Cu–P–N_L und Cu–N_{Trz}–N_{Trz} Ebene, wobei N_L und N_{Trz} für das Stickstoffatom vom Liganden und den verbrückenden Triazolen stehen, und der Bindungsschnittwinkel ϕ der Cu–P Bindung und Cu–N_{Trz}–N_{Trz} Ebene.

	$\theta / ^\circ$				$\phi / ^\circ$			
	Krist.	S ₀	T ₁ (MLCT)	S ₁ (MLCT)	Krist.	S ₀	T ₁ (MLCT)	S ₁ (MLCT)
(NP)₂Cu₂Trz₂	86	88	82	83	4	8	27	29
(NP_F)₂Cu₂Trz₂	88	89	82	83	12	8	28	30
(N_{py}P)₂Cu₂Trz₂	85	89	82	83	11	5	25	27
(NP^{Ar})₂Cu₂Trz₂	89	88	84	83	6	9	28	30

N_L und N_{Trz} stehen dabei für das Stickstoff vom Liganden und den verbrückenden Triazolen, beide Ebenen sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Außerdem wurde der Schnittwinkel ϕ zwischen der Cu–P Bindung und der Cu–N_{Trz}–N_{Trz} Ebene bestimmt, dieser ist ebenfalls in Abbildung 4.2 dargestellt. Für den Ebenenschnittwinkel θ ergeben sich aufgrund der Symmetrie der Komplexe zwei Werte, welche zusammen immer 180° ergeben. In Tabelle 4.1 sind daher jeweils die Winkel < 90° angegeben. Dabei zeigt der optimierte S₀-Zustand von **(N_{py}P)₂Cu₂Trz₂** mit 89° den größten Unterschied zur Kristallstruktur mit 85° (Tab. 4.1). Die

Abweichung zwischen den optimierten S₀-Zuständen und der Kristallstruktur ist vermutlich auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen. Diese wirken sich auf den Bindungswinkel ϕ stärker aus, ϕ ist in der Kristallstruktur um den Faktor 1,5 bis 2,0 größer als in den optimierten S₀-Zuständen.

4.2.2 Optische Eigenschaften

Die UV/Vis Spektren der Komplexe wurden mit TDA-CAM-B3LYP/SVPD berechnet und sind im Anhang (Abb. A.1) dargestellt, da ein Vergleich mit experimentellen UV/Vis Spektren noch aussteht. (NP)₂Cu₂Trz₂, (NP_F)₂Cu₂Trz₂ und (NP^{Ar})₂Cu₂Trz₂ zeigen ein sehr ähnliches Spektrum mit einer Hauptbande bei etwa 260 nm und einer kleinen Schulter bei 285 nm. Ein anderes Verhalten zeigt (N_{py}P)₂Cu₂Trz₂, die Hauptbande und die Schulter sind um etwa 10 nm bis 15 nm zu größeren Wellenlängen verschoben.

Um die Eignung von (NP)₂Cu₂Trz₂, (NP_F)₂Cu₂Trz₂, (N_{py}P)₂Cu₂Trz₂ und (NP^{Ar})₂Cu₂Trz₂ als TADF-Emitter zu beurteilen, wurde der S₁-Zustand mit MLCT Charakter (S₁(MLCT)) ausgehend vom S₀-Zustand bestimmt. Der T₁-Zustand mit MLCT Charakter (T₁(MLCT)) ergab sich ausgehend vom S₁(MLCT). Für die angeregten Zustände kommt es im Vergleich zum S₀-Zustand zu einer Änderung des Ebenenschnittwinkel θ von 4° bis 7°. Eine deutlich stärkere Änderung zeigt der Bindungswinkel ϕ , dieser steigt von 5° bis 9° für die S₀-Zustände zu 25° bis 30° für die angeregten Zustände, siehe Tabelle 4.1. Die Steigerung von ϕ wird ebenfalls ersichtlich für (NP)₂Cu₂Trz₂, durch einen Vergleich vom S₀- (oben) und T₁-Zustand (unten) in Abbildung 4.2. Insgesamt zeigen T₁(MLCT) und S₁-Zustand(MLCT) strukturell eine große Ähnlichkeit, siehe Tabelle 4.1. Der beschriebene MLCT Charakter ist für (NP)₂Cu₂Trz₂ und (N_{py}P)₂Cu₂Trz₂ im T₁-Zustand und S₁-Zustand anhand der nicht-relaxierten Differenzdichten in Abbildung 4.3 dargestellt. Für (NP_F)₂Cu₂Trz₂ und (NP^{Ar})₂Cu₂Trz₂ befinden sich die Abbildungen im Anhang (Abb. A.2), da beide nahezu den gleichen Charakter zeigen wie (NP)₂Cu₂Trz₂. Dies resultiert daraus, dass die Fluor- und Aryl-Substituenten nicht direkt an der Anregung beteiligt sind. Das Gegenteil trifft auf (N_{py}P)₂Cu₂Trz₂ zu. Für T₁(MLCT) von (N_{py}P)₂Cu₂Trz₂ ist das Stickstoffatom im Ring an der Anregung stärker beteiligt als das entsprechende Kohlenstoffatom in (NP)₂Cu₂Trz₂ (Abb. 4.3).

Eine Analyse der Besetzung der natürlichen Orbitale (*Natural Population Analysis*, NPA) der angeregten Zustände, Tabelle 4.2, bestätigt dies. Dafür wurden die Atome im entsprechenden Ring ausgehend vom Kohlenstoff, welcher am Phosphor gebundenen ist, von 1 bis 6 im Uhrzeigersinn nummeriert. Für T₁-Zustand(MLCT) von (NP)₂Cu₂Trz₂ ergibt sich der Beitrag von C(6) zu 0,06 und für N_{py} in (N_{py}P)₂Cu₂Trz₂ zu 0,10 (Tab. 4.2). Für S₁(MLCT) ist der Einfluss schwächer mit 0,06 für C(6) und 0,07 für N_{py} (im Anhang Tab. A.1). Die NPA von (NP_F)₂Cu₂Trz₂ und (NP^{Ar})₂Cu₂Trz₂ verhalten sich ähnlich zu der von (NP)₂Cu₂Trz₂ und

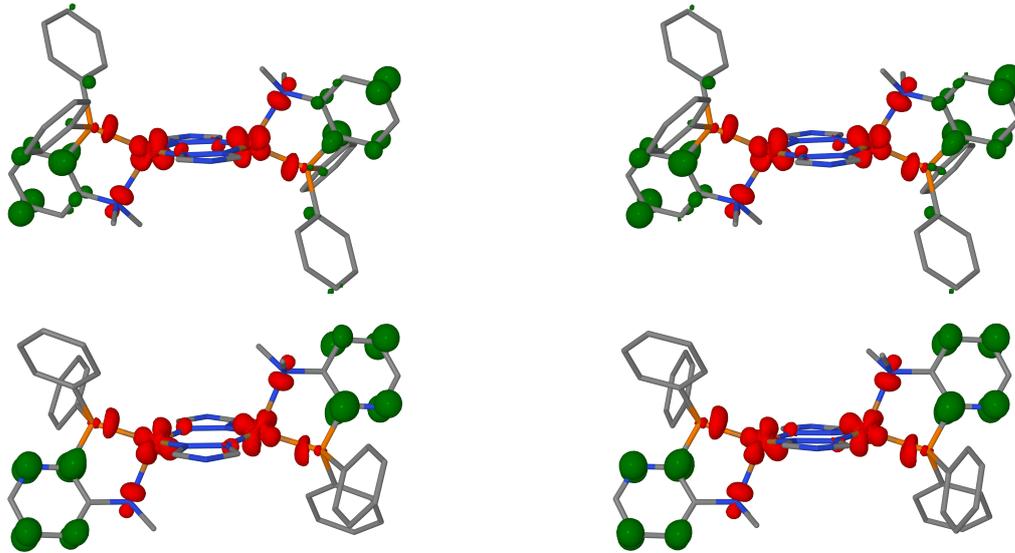


Abbildung 4.3: Nicht-relaxierte Differenzdichte der niedrigsten Anregung am T₁ (MLCT) (links) und S₁ (MLCT) (rechts) von (NP)₂Cu₂Trz₂ (oben) und (N_{py}P)₂Cu₂Trz₂ (unten) mit dem Teilchen (grün) und Loch (rot) bei einem Isowert von $\pm 0.0036 a_0^{-3}$ (TDA-CAM-B3LYP/SVPD).

sind im Anhang zu finden (Tab. A.2 und A.3). Die Werte in Tabelle 4.2 entsprechen jeweils dem Beitrag eines einzelnen Atoms. Aufgrund der Symmetrie der Komplexe, ist der Gesamtbeitrag der Cu Atome zu der Anregung daher etwa 50%. Insgesamt verdeutlicht die NPA nochmals die Ähnlichkeit der Anregungen für S₁ (MLCT) und T₁ (MLCT).

Um die Menge an Ladungstransfer zu bestimmen, wurde die Überlappung zwischen den NTOs (S_{NTO}), welche das Loch und Teilchen mit mehr als 96% wiedergeben, berechnet (Tab. 4.3). Die NTOs werden nicht gezeigt, da sie den selben Charakter zeigen wie die nicht-relaxierten Differenzdichten in Abbildung 4.3 und Abbildung A.2. Mit $S_{\text{NTO}} = 0$ würde es einem vollständigen Ladungstransfer entsprechen, während $S_{\text{NTO}} = 1$ einer komplett lokalen Anregung entspricht. Für (NP)₂Cu₂Trz₂, (NP_F)₂Cu₂Trz₂, (N_{py}P)₂Cu₂Trz₂ und (NP^{Ar})₂Cu₂Trz₂ zeigt sich durch S_{NTO} , dass (N_{py}P)₂Cu₂Trz₂ für den T₁ (MLCT) und S₁ (MLCT) einen leicht erhöhten Ladungstransfer aufweist, siehe Tabelle 4.3. Der geringere S_{NTO} zeigt sich auch im berechneten $\Delta E_{\text{ST}}^{\text{adia}}$, dieser liegt für (N_{py}P)₂Cu₂Trz₂ bei 179 meV und für die anderen drei Komplexe zwischen 234 und 242 meV. Der Trend setzt sich im Übergangsdipolmoment (μ_{T}) für die angeregten Zustände fort, (N_{py}P)₂Cu₂Trz₂ mit dem geringsten S_{NTO} besitzt auch das geringste μ_{T} , siehe Tabelle 4.3. Dies lässt auf eine geringere Abstrahlungsrate für (N_{py}P)₂Cu₂Trz₂ im Vergleich zu den anderen Komplexen schließen.^[57]

An dieser Stelle sei angemerkt, dass zusätzlich ein T₁-Zustand mit LC Charakter (T₁(LC)) für jeden der vier Komplexe gefunden wurde, für (NP)₂Cu₂Trz₂ und (N_{py}P)₂Cu₂Trz₂ siehe Abbildung 4.4 (für (NP_F)₂Cu₂Trz₂ und (NP^{Ar})₂Cu₂Trz₂ in Abb. A.3). Ein S₁-Zustand mit LC Charakter konnte ausgehend von T₁(LC) nicht bestimmt werden, stattdessen lief die Optimierung erneut in S₁(MLCT). T₁(LC) selbst wurde ausgehend vom S₀-Zustand erhalten.

Tabelle 4.2: Analyse der Besetzung der natürlichen Orbitale (*Natural Population Analysis*, NPA) für T₁(MLCT) von (NP)₂Cu₂Trz₂ und (N_{py}P)₂Cu₂Trz₂. Die individuellen Orbitalbeiträge (n(s), n(p), n(d)) stehen für ein Atom, aufgrund der C_i-Symmetrie kann der Beitrag eines Atoms verdoppelt werden. Die Kohlenstoffatome sind ausgehend vom Kohlenstoff, welches an den Phosphor gebunden ist, im Uhrzeigersinn nummeriert (fettgedruckte Zahlen sind im Text diskutiert).

(NP)₂Cu₂Trz₂									
Atom	Loch				Partikel				
	n(s)	n(p)	n(d)	Summe	Atom	n(s)	n(p)	n(d)	Summe
Cu	–	–0,02	–0,23	–0,25	C(1)	–	0,07	–	0,07
P	–0,02	–0,05	–	–0,07	C(2)	–	0,03	–	0,03
N _L	–	–0,04	–	–0,04	C(3)	–	0,03	–	0,03
T ₁ N _{Tri}	–	–0,01	–	–0,01	C(4)	–	0,09	–	0,09
⋮				⋮	C(5)	–	0,01	–	0,01
			Summe	–0,97	C(6)	–	0,06	–	0,06
					⋮				⋮
								Summe	0,96
(N_{py}P)₂Cu₂Trz₂									
Cu	–	–0,03	–0,23	–0,26	C(1)	–	0,09	–	0,09
P	–0,01	–0,06	–	–0,07	C(2)	–	0,01	–	0,01
N _L	–	–0,04	–	–0,04	C(3)	–	0,08	–	0,08
T ₁ N _{Tri}	–	–0,01	–	–0,01	C(4)	–	0,10	–	0,10
⋮				⋮	C(5)	–	–	–	–
			Summe	–0,98	N _{py}	–	0,10	–	0,10
					⋮				⋮
								Summe	0,96

Tabelle 4.3: Überlappung zwischen den natürlichen Orbitalen der niedrigsten Anregung (S_{NTO}), adiabatischer Energieunterschied zwischen dem S₁-Zustand und T₁-Zustand ($\Delta E_{\text{ST}}^{\text{adia}}$) und das Übergangsdipolmoment (μ_{T}).

	S_{NTO}		$\Delta E_{\text{ST}}^{\text{adia}} / \text{meV}$	$\mu_{\text{T}} / \text{D}$	
	T ₁ (MLCT)	S ₁ (MLCT)		T ₁ (MLCT)	S ₁ (MLCT)
(NP) ₂ Cu ₂ Trz ₂	0,53	0,41	234	4,249	1,828
(NP _F) ₂ Cu ₂ Trz ₂	0,54	0,41	236	4,483	1,861
(N _{py} P) ₂ Cu ₂ Trz ₂	0,46	0,37	179	2,163	1,031
(NP ^{Ar}) ₂ Cu ₂ Trz ₂	0,56	0,41	242	4,329	1,659

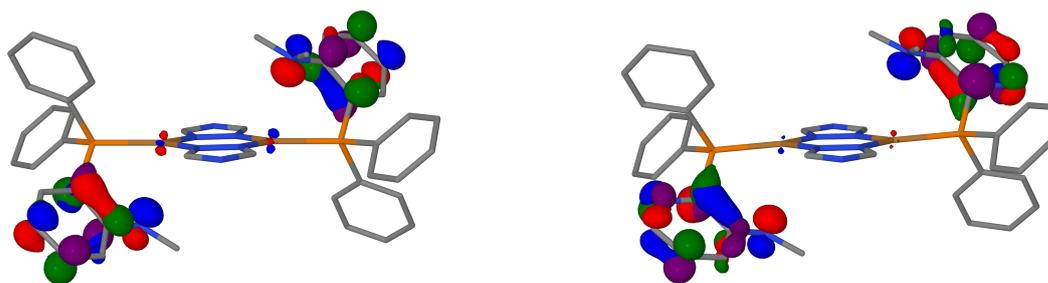


Abbildung 4.4: Natürliche Übergangorbitale der niedrigsten Anregung am T_1 -Zustand mit LC Charakter für $(\text{NP})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$ (links) und $(\text{N}_{\text{py}}\text{P})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$ (rechts), blau/rot steht für einen Verlust an Elektronendichte und grün/lila für einen Zuwachs an Elektronendichte (Isowert = $\pm 0,06 a_0^{-3}$; TDA-CAM-B3LYP/SVPD).

Tabelle 4.4: Überlappung zwischen den natürlichen Orbitalen der niedrigsten Anregung (S_{NTO}), Energiedifferenz zwischen dem T_1 -Zustand mit MLCT und LC Charakter und der Abstand zwischen dem Stickstoff des verbrückenden Pyridins und dem Cu^I Atom ($\text{Cu}\cdots\text{N}_I$).

	S_{NTO}	$\Delta E / \text{kJ/mol}$	$d(\text{Cu}\cdots\text{N}_I) / \text{pm}$		
	$T_1(\text{LC})$	$T_1(\text{MLCT})-T_1(\text{LC})$	$T_1(\text{LC})$	$T_1(\text{MLCT})$	$S_1(\text{MLCT})$
$(\text{NP})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$	0,81	12,5	281	226	222
$(\text{NP}_F)_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$	0,81	12,7	281	226	222
$(\text{N}_{\text{py}}\text{P})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$	0,75	19,1	298	229	226
$(\text{NP}^{\text{Ar}})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$	0,81	12,1	297	228	223

Aufgrund des lokalen Charakters der Anregung für $T_1(\text{LC})$, ist S_{NTO} im Vergleich zu $T_1(\text{MLCT})$ größer (Vgl. Tab. 4.3 und 4.4). Zudem liegt $T_1(\text{LC})$ mit etwa 12 kJ/mol bis 19 kJ/mol energetisch niedriger als $T_1(\text{MLCT})$, siehe Tabelle 4.4. Der lokale Charakter im $T_1(\text{LC})$ resultiert vermutlich vom erhöhten Abstand zwischen dem Cu Atom und dem Stickstoffatom des Liganden ($d(\text{Cu}\cdots\text{N}_I)$). Vorläufige experimentelle Ergebnisse, welche hier nicht präsentiert werden, weisen darauf hin, dass alle vier Komplexe TADF zeigen. Somit ist davon auszugehen, dass $T_1(\text{MLCT})$ trotz der erhöhten energetische Lage besetzt wird und über diesen TADF stattfinden kann. Denkbar wäre auch, dass es im Experiment aufgrund von Umgebungseffekten zu einer Stabilisierung von $T_1(\text{MLCT})$ kommt und dieser dann energetisch günstiger liegt als $T_1(\text{LC})$.

4.3 Schlussfolgerungen und Ausblick

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die untersuchten 1,2,4-Triazol verbrückten zweikernigen Cu^I Komplexe alle nötigen Eigenschaften für TADF besitzen. Einerseits weisen die angeregten Zustände mit MLCT Charakter strukturell große Ähnlichkeit miteinander

auf. Andererseits konnte durch eine Analyse der Besetzung der natürlichen Orbitale (*Natural Population Analysis*) auch die Gemeinsamkeiten im Charakter der Singulett- und Triplett-Anregungen gezeigt werden. Für die untersuchten Komplexe, führt dies alles zu einem geringen ΔE_{ST}^{adia} im Bereich von 179 meV bis 242 meV. Dabei zeigt der Komplex mit dem geringsten ΔE_{ST}^{adia} auch das geringste Übergangsdipolmoment für die angeregten Zustände. Im Experiment wäre daher auch die geringste Abstrahlungsrate vom S₁- zum S₀-Zustand für diesen Komplex zu erwarten. Für zukünftige Untersuchungen wäre es von Interesse die Abstrahlungsrate experimentell zu bestimmen und diese mit den quantenchemischen Erkenntnissen zu vergleichen. Zudem könnte das Quasi-Monomer der einzelnen Komplexe ebenfalls quantenchemisch untersucht werden, um zu überprüfen ob sich das Übergangsdipolmoment im Quasi-Dimer, im Vergleich zum Quasi-Monomer, nahezu verdoppelt. Dies konnte bereits für andere Systeme gezeigt werden.^[59]

5 Hochlösliche fluorierte Cu^I Komplexe

5.1 Einleitung

Bei der Herstellung von OLEDs wird das emittierende organische Molekül bisher mittels Aufdampfen im Vakuum (*vacuum vapor deposition*) auf die Elektrode aufgetragen. Durch die Hitze kann es einerseits passieren, dass das emittierende organische Molekül zersetzt wird und damit unnötige Kosten entstehen. Andererseits gestaltet sich die Skalierung als schwierig, was die Herstellung im industriellen Rahmen erschwert.^[64] Eine Alternative stellt die Lösungsmittel-basierte Herstellung (*solution-based processing*) dar.^[65] Dabei befindet sich das emittierende organische Molekül in Lösung und wird schonend auf die Elektrode gebracht, außerdem ist durch den vergleichsweise simplen Aufbau eine Skalierung zu großen Maßstäben möglich.^[64,65] Als emittierende organische Moleküle können Cu^I Komplexe mit 2-(Diphenylphosphino)-pyridin (PyrPhos) Liganden genutzt werden, diese Emittier weisen TADF-Eigenschaften mit bis zu 100% Quantenausbeute auf.^[55,66] Für eine auf Lösungsmittel basierende Herstellung ist eine entsprechend gute Löslichkeit vorteilhaft, diese kann durch Fluor- oder Alkyl-Substituenten erhöht werden.^[67] In diesem Kapitel wird daher der Einfluss von Fluor- und Alkyl-Substituenten auf die optischen Eigenschaften von Cu₂I₂ PyrPhos-Komplexen untersucht. Eine detaillierte Diskussion der experimentellen Ergebnisse kann in Referenz [56] gefunden werden. In dieser wurde auch das Schema wie in (Abbildung 5.1 gezeigt, benutzt, um eine eindeutige Zuordnung der Komplexe zu ermöglichen.

Computermethoden

Alle Rechnungen wurden mit TURBOMOLE^[68] und der Zerlegung der Einheit (*Resolution of Identity*, RI) Näherung durchgeführt. Für die Strukturoptimierung wurde PBE^[69,70] als Dichtefunktional verwendet, sowie die Ableitungen nach den Gewichtungen. Für Cu und I wurde dafür die def2-TZVP Basis genutzt und für die Liganden die def2-SV(P) Basis. Diese Kombination wird mit TZVP abgekürzt. Die numerische Integration für die Berechnung der Energie wurde mit dem Gitter der Größe vier durchgeführt. Für alle Strukturoptimierungen, Grundzustand und angeregte Zustände, wurde ein Energiekriterium von $10^{-8} E_h$ und für die

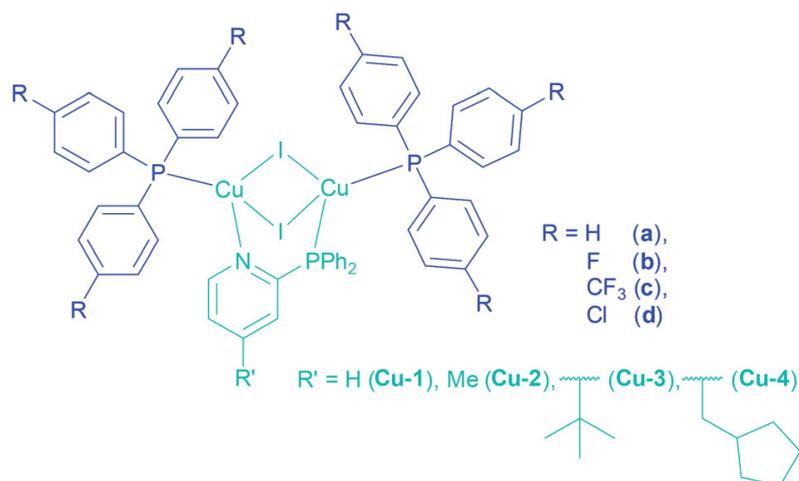


Abbildung 5.1: Schema für die Benennung der verschiedenen hochlöslichen Cu(I) Komplexe mit substituierten 2-(Diphenylphosphino)pyridin Liganden. Abbildung ohne Anpassungen entnommen von Referenz [67] nach CC-BY-NC 3.0 Lizenz.

Gradienten von $10^{-6} E_h/a_0$ genutzt. Die Berechnung der optischen Eigenschaften erfolgte anschließend mit TDDFT-CAM-B3LYP, CD-evGW-BSE und CD-evGW-cBSE mit PBE0^[71] als Dichtefunktional.

5.2 Optische Eigenschaften

Das experimentelle UV/Vis Spektrum zeigt für alle Komplexe sehr breite und undefinierte Banden, siehe Abbildung 5.2a, lediglich **Cu-1c** und **Cu-2c** zeigen ein Maximum um 260 nm. Außerdem weisen **Cu-1d** und **Cu-2d** eine leicht erhöhte Intensität im Vergleich zu den anderen Komplexen auf (Abb. 5.2a). Zum Vergleich wurden die UV/Vis Spektren sowohl mit CAM-B3LYP, evGW-BSE und evGW-cBSE mit PBE0 als Dichtefunktional berechnet. Die erhöhte Intensität von **Cu-1d** und **Cu-2d** wird in allen berechneten Spektren deutlich wiedergegeben (Abb. 5.2). Doch ein eindeutiges Maximum für **Cu-1c** und **Cu-2c** ist in keinem der berechneten Spektren sichtbar. Eine generelle Blauverschiebung, der CAM-B3LYP Spektren gegenüber den auf GW basierenden Methoden, ist zu beobachten. Dies zeigt sich ebenfalls im Verschwinden der Banden vor 350 nm in den CAM-B3LYP Spektren, während für die auf GW basierenden Methoden das korrekte Verhalten bis etwa 400 nm wiedergegeben wird. Qualitativ liefert evGW-BSE/PBE0 die gleichen Ergebnisse wie evGW-cBSE/PBE0, weist aber eine Verschiebung um 10 nm bis 15 nm zu größeren Wellenlängen auf.

Um weitere Einblicke in die UV/Vis Spektren zu erhalten, wurden die NTOs der niedrigsten Singulett- und Triplett-Anregung am T_1 -Zustand betrachtet, für **Cu-2b** beispielhaft in Abbildung 5.3 dargestellt. Sowohl für die Singulett, als auch die Triplett-Anregung, ist ein

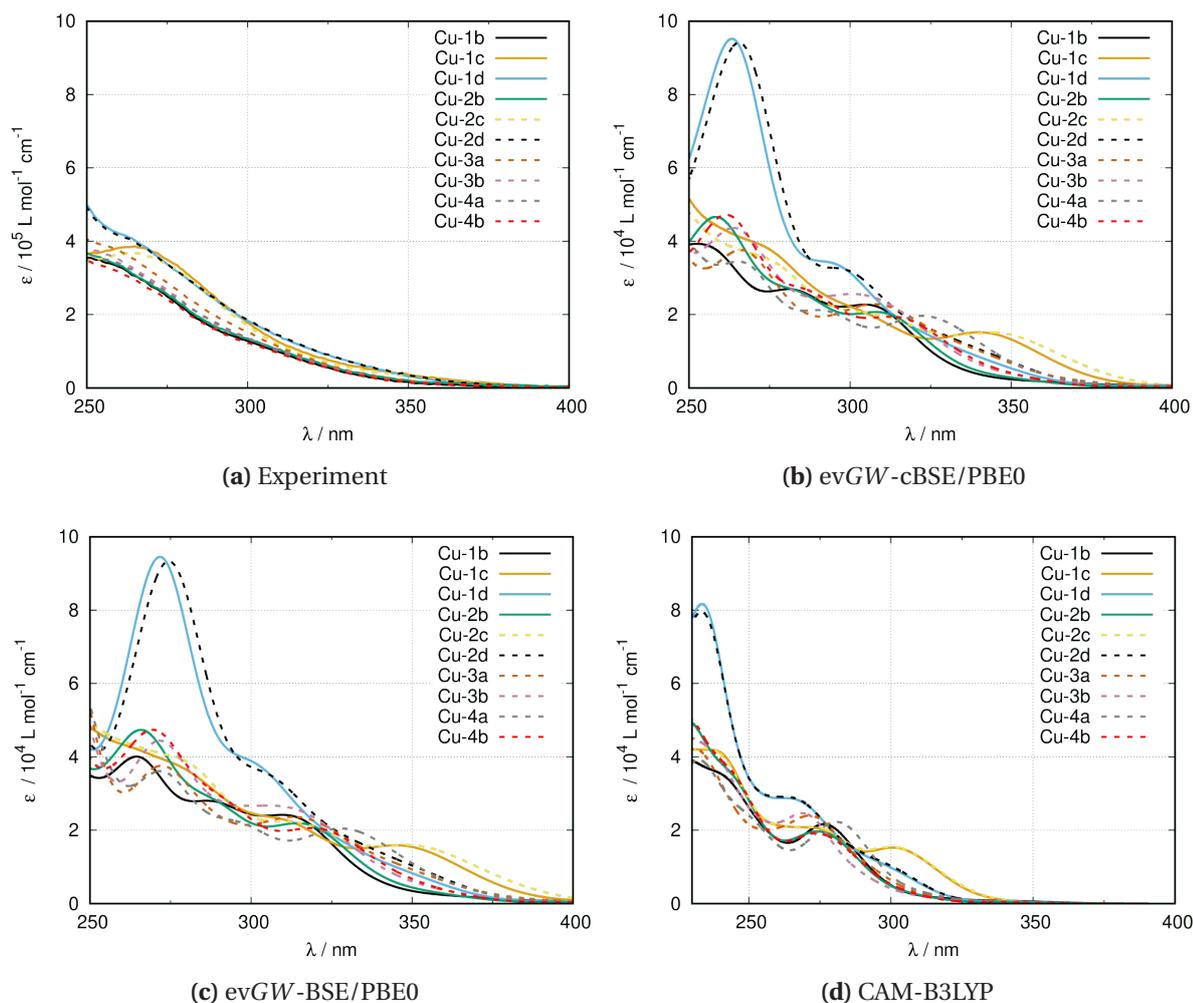


Abbildung 5.2: (a) Experimentelle UV/Vis Spektren aller Komplexe in der Reihe von **Cu-1b** bis **Cu-4b** bei Raumtemperatur und einer Konzentration von $7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ in Dichlormethan. (b) bis (d) Berechnete UV/Vis Spektren aller Komplexe in der Reihe von **Cu-1b** bis **Cu-4b** mit evGW-BSE/PBE0, evGW-cBSE/PBE0 und CAM-B3LYP, jeweils mit TZVP als Basis (Gaußverbreiterung; $\text{fwhm} = 2500 \text{ cm}^{-1}$).

Ladungstransfer vom Cu_2I_2 Kern zur Pyridingruppe des verbrückenden Liganden festzustellen. Bei Cu^{I} PyrPhos-Komplexen ist dieser Charakter für die niedrigste Anregung bereits bekannt.^[55,56]

Um den Einfluss der verschiedenen Fluor- und Alkyl-Substituenten auf ΔE_{ST} zu bestimmen, wurde dieser für eine Auswahl der Komplexe auf drei Arten berechnet. Als $\Delta E_{\text{ST}}^{\text{vert}}(\text{S}_0)$, $\Delta E_{\text{ST}}^{\text{vert}}(\text{T}_1)$ und $\Delta E_{\text{ST}}^{\text{adia}}$, wie in Abschnitt 3.2 vorgestellt. Für $\Delta E_{\text{ST}}^{\text{vert}}(\text{S}_0)$ ist ein Einfluss der Fluor- und Alkyl-Substituenten zu erkennen, diese erhöhen $\Delta E_{\text{ST}}^{\text{vert}}(\text{S}_0)$. Zum Beispiel ist $\Delta E_{\text{ST}}^{\text{vert}}(\text{S}_0)$ mit 61 meV für **Cu-4b** größer als für **Cu-4a** mit 41 meV (Tab. 5.1), gleiches gilt für **Cu-2b** und **Cu-2c**. Einzig **Cu-2d** mit dem substituierten Chlor folgt diesem Trend nicht, da $\Delta E_{\text{ST}}^{\text{vert}}(\text{S}_0)$ mit 61 meV größer ist als 54 meV für den fluorierten Komplex **Cu-2b**. Für **Cu-2c** zeigte die niedrigste Triplett-Anregung einen Ladungstransfer zu einem der Hilfsliganden, siehe Abbildung 5.4

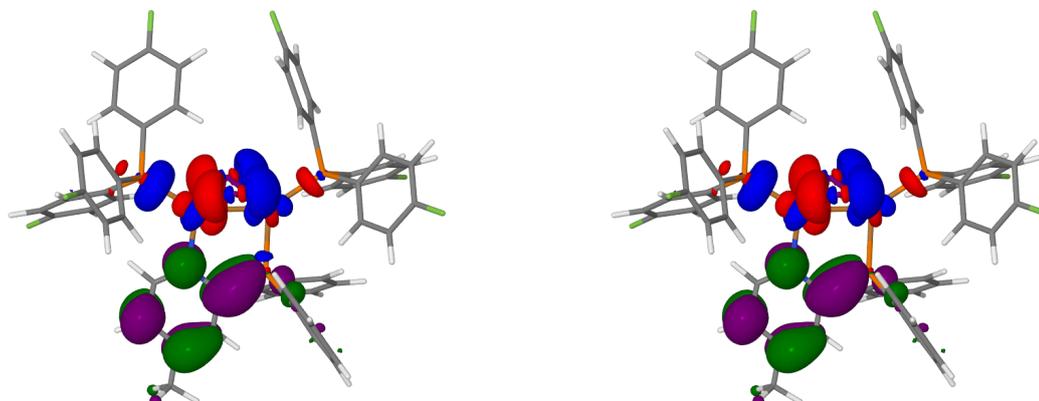


Abbildung 5.3: Natürliche Übergangorbitale von **Cu-2b** für die niedrigste Singulett (links) und Triplett (rechts) Anregung am T_1 -Zustand (Isowert = $\pm 0,04 a_0^{-3/2}$, blau/rot steht für einen Verlust an Elektronendichte und grün/lila für einen Zuwachs an Elektronendichte CD-evGW-cBSE/PBE0/TZVP).

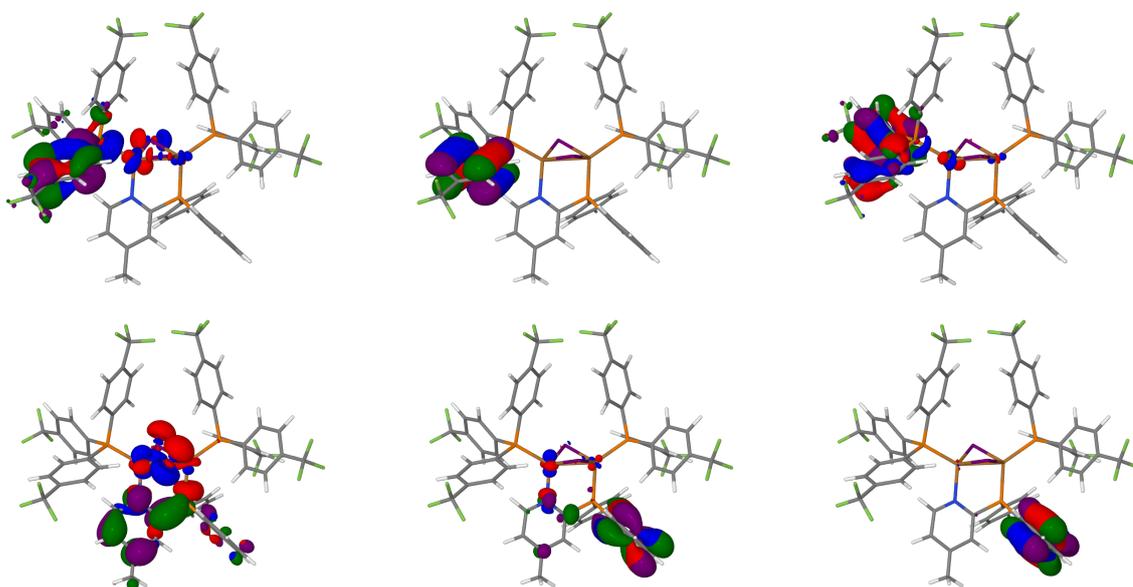


Abbildung 5.4: Natürliche Übergangorbitale von **Cu-2c** für die erste Triplett-Anregung (oben, von links nach rechts: 80%; 10% und 6%) und die zweite Triplett-Anregung (unten, von links nach rechts: 79%; 12% und 5%) am S_0 -Zustand, blau/rot steht für einen Verlust an Elektronendichte und grün/lila für ein Zuwachs an Elektronendichte (Isowert = $\pm 0,04 a_0^{-3/2}$; CD-evGW-cBSE/PBE0/TZVP).

Tabelle 5.1: Berechnete Singulett-Triplett Energieunterschiede, einerseits als Differenz der niedrigsten Singulett- und Triplett-Anregung am S_0 -Zustand ($\Delta E_{ST}^{vert}(S_0)$), sowie T_1 -Zustand ($\Delta E_{ST}^{vert}(T_1)$) und als Differenz der niedrigsten Singulett-Anregung am S_1 -Zustand und Triplett-Anregung am T_1 -Zustand (ΔE_{ST}^{adia}).

	$\Delta E_{ST}^{vert}(S_0)$ / meV	$\Delta E_{ST}^{vert}(T_1)$ / meV	ΔE_{ST}^{adia} / meV
Cu-1b	38	26	50
Cu-2b	54	23	47
Cu-2c	89 ^a	27	47
Cu-2d	61	24	50
Cu-4a	41	23	46
Cu-4b	61	24	49

^a Differenz zur zweiten Triplett-Anregung, erste zeigte Ladungstransfer zu einem Hilfsliganden mit $\Delta E_{ST}^{vert}(S_0) = 149$ meV.

oben, doch die zweite Anregung zeigte den gesuchten M/XLCT Charakter (Abb. 5.4 unten) und wurde daher zur Berechnung von $\Delta E_{ST}^{vert}(S_0)$ genutzt. Der für $\Delta E_{ST}^{vert}(S_0)$ beobachtete Trend lässt keine verlässlichen Aussagen zu, da die Differenz der vertikalen Anregungsenergien am S_0 -Zustand nicht den experimentell zu beobachteten Energieunterschied zwischen den Singulett- und Triplett-Zuständen darstellt. Deshalb wurden auch $\Delta E_{ST}^{vert}(T_1)$ und ΔE_{ST}^{adia} bestimmt. Der Einfluss der Fluor- und Alkyl-Substituenten ist für $\Delta E_{ST}^{vert}(T_1)$ und ΔE_{ST}^{adia} nicht zu beobachten, die berechneten Werte liegen in einem sehr engen Bereich von 23 meV bis 27 meV für $\Delta E_{ST}^{vert}(T_1)$ und von 46 meV bis 50 meV für ΔE_{ST}^{adia} . Experimentell konnte ΔE_{ST} für **Cu-1b** und **Cu-2b** mit 27 und 19 meV bestimmt werden.^[67] Dass **Cu-1b** einen leicht höheren Wert aufweist, spiegelt sich sowohl in $\Delta E_{ST}^{vert}(T_1)$ als auch ΔE_{ST}^{adia} wider. Dabei zeigt $\Delta E_{ST}^{vert}(T_1)$ die bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, dies ist vermutlich auf Fehlerkompensation zurückzuführen. Denn die Differenz der vertikalen Anregungsenergien am T_1 -Zustand überschätzt ΔE_{ST} tendenziell, da die Singulett-Anregung am T_1 -Zustand zu Anregungen in höhere vibronische Zustände führt.^[72]

5.3 Schlussfolgerungen

Zusammenfassend konnte kein Einfluss der Fluor- oder Alkyl-Substituenten auf die optischen Eigenschaften der Cu^I PyrPhos-Komplexe festgestellt werden. Vor allem zeigen die Fluor- oder Alkyl-Substituenten keinen Einfluss auf den mit GW -BSE berechneten Singulett-Triplett Energieunterschied. Dies kann damit begründet werden, dass die Substituenten an dem Ladungstransfer vom Metall-Halogen Kern zum verbrückenden PyrPhos-Liganden nicht

beteiligt sind. Die Cu^I PyrPhos-Komplexe mit Fluor- oder Alkyl-Substituenten stellen daher vielversprechende Kandidaten für die auf Lösungsmitteln basierende Herstellung von OLEDs dar.

6 Kooperativität und Lumineszenz von Cu^I und Ag^I Komplexen

6.1 Einleitung

Viele verschiedene Cu^I Systeme wurden aufgrund ihrer TADF-Eigenschaften und damit verbundenen Verwendung als OLEDs untersucht.^[2,55,57,72,73] Die Verwendung von Ag^I^[57,74,75] anstelle von Cu^I verspricht dabei Verbesserungen der Lumineszenzeigenschaften, was auf die stärkeren argentophilen Wechselwirkungen zwischen den Metallen zurückzuführen ist.^[76] In diesem Kapitel sollen Cu^I und Ag^I Komplexe mit 2-(Diphenylphosphino)-pyridin (PyrPhos) Liganden auf die Kooperativität der Metallatome und die Lumineszenz der Komplexe untersucht werden. Die gesamte Reihe setzt sich aus 12 Komplexen zusammen, welche die Form MM'^IX₂L₃ mit M/M' = {Cu, Ag}, X = {I, Br, Cl} und L = PyrPhos aufweisen. Die Halogene und einer der PyrPhos-Liganden verbrücken die Metallatome, beispielhaft für **Cu₂Br₂L₃** und **Ag₂Br₂L₃** in Abbildung 6.1 gezeigt. Im Folgenden werden die anderen beiden PyrPhos-Liganden als Hilfsligand bezeichnet. Weiterhin werden in den nächsten zwei Abschnitten zunächst die Ergebnisse zur Untersuchung der Kooperativität der Metallatome, im Sinne der dMBE (Abschn. 2.4), vorgestellt und diskutiert. Gefolgt von einer intensiven Analyse der Auswirkungen von Metall- und Halogenaustausch auf die Lumineszenz Eigenschaften von **Cu₂Br₂L₃**, **Cu₂Cl₂L₃**, **Ag₂Br₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃**.

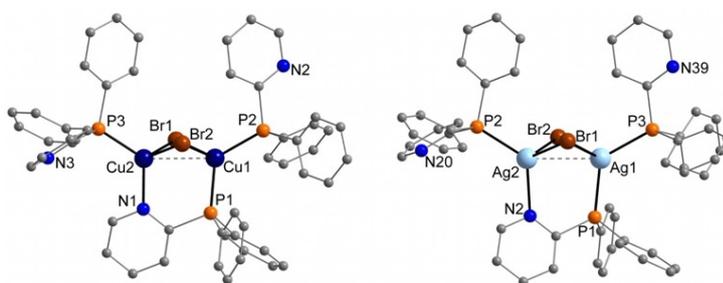


Abbildung 6.1: Kristallstruktur von **Cu₂Br₂L₃** (links) und **Ag₂Br₂L₃** (rechts). Abbildung bereitgestellt von Jasmin M. Busch.

6.2 Auswirkungen der Kooperativität

Computermethoden

Alle Rechnungen wurden mit TURBOMOLE^[68] und der RI-Näherung durchgeführt. Für alle Atome wurde die def2-TZVP Basis genutzt, nur für Wasserstoff wurde die def2-SV(P) Basis genutzt. Diese Kombination wird mit TZVP abgekürzt. In den Strukturoptimierungen mit PBE wurden die Ableitungen der Gewichtungen verwendet. Bei den Grundzuständen wurde ein Konvergenzkriterium für die Energie von $10^{-8} E_h$ und für die Gradienten von $10^{-6} E_h/a_0$ gewählt. Die Energieunterschiede zwischen dem S₁- und T₁-Zustand wurden, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, bestimmt. Die UV/Vis Spektren wurden mit AC-evGW-cBSE/PBE0 berechnet.

Die kooperative Wechselwirkung beschrieben durch dMBE, wie in Abschnitt 2.4 vorgestellt, wurde für **Ag₂Cl₂L₃** als Startkomplex und **Cu₂I₂L₃** als Zielkomplex untersucht. Dafür wurden einerseits die elektronische Energie aller Teilsysteme an der fixierten Struktur des Zielkomplex (**Cu₂I₂L₃**) bestimmt, sowie andererseits für alle strukturoptimierten Teilsysteme. Dadurch ließ sich der Effekt der Strukturänderung ($\Delta(\text{Opt.}-\text{Fix.})$) auf die Änderung der elektronischen Energie (ΔE_{el}) abschätzen. Dieser ist für den Zweikörperterm mit 31 meV am größten, siehe Tabelle 6.1. Insgesamt ist die Änderung der elektronischen Energie dennoch gering und letztlich nicht durch die Kooperativität beeinflusst. Vielmehr wird ΔE_{el} durch den Energieunterschied der einzelnen Atome dominiert,^[43] welcher hier bereits berücksichtigt wurde. Ein anderes Verhalten zeigt sich für den Wert von $\Delta E_{\text{ST}}^{\text{vert}}(S_0)$, dieser zeigt einen großen Einfluss der Strukturänderung, mit 544 meV für den Einkörperterm und 181 meV für den Zweikörperterm, wodurch $\Delta E_{\text{ST}}^{\text{vert}}(S_0)$ stark erhöht wird. Doch der Dreikörperterm, und damit die Änderung der Kooperativität, verringert $\Delta E_{\text{ST}}^{\text{vert}}(S_0)$ um -84 meV. Wie bereits für die fluorierten **Cu₂I₂L₃** Systeme aus Kapitel 5 diskutiert, lässt $\Delta E_{\text{ST}}^{\text{vert}}(S_0)$ nur eine bedingte Interpretation zu.

Tabelle 6.1: Ein-, Zwei- und Dreikörperterm ($\Delta P^{(1)}$, $\Delta P^{(2)}$ und $\Delta P^{(3)}$) im Rahmen der dMBE für die Änderung der elektronischen Energie (ΔE_{el}) und des vertikalen Singulett-Triplett Energieunterschieds am S₀-Zustand ($\Delta E_{\text{ST}}^{\text{vert}}(S_0)$) für **Ag₂Cl₂L₃** als Startkomplex und **Cu₂I₂L₃** als Zielkomplex (AC-evGW-cBSE-PBE0/TZVP).

	$\Delta E_{\text{el}} / \text{meV}$			$\Delta E_{\text{ST}}^{\text{vert}}(S_0) / \text{meV}$			$\Delta E_{\text{ST}}^{\text{vert}}(S_0) / \text{meV}$	
	$\Delta P^{(1),a}$	$\Delta P^{(2)}$	$\Delta P^{(3)}$	$\Delta P^{(1)}$	$\Delta P^{(2)}$	$\Delta P^{(3)}$	Ag₂Cl₂L₃	Cu₂I₂L₃
Fixiert	-27	-23	0,2	-95	-3	6	129	37
Optimiert	-23	9	-1,2	-639	178	-78	576	37
$\Delta(\text{Opt.}-\text{Fix.})$	4	31	-1,0	544	181	-84	447	0

^a Unterschiede der Atomenergien addiert

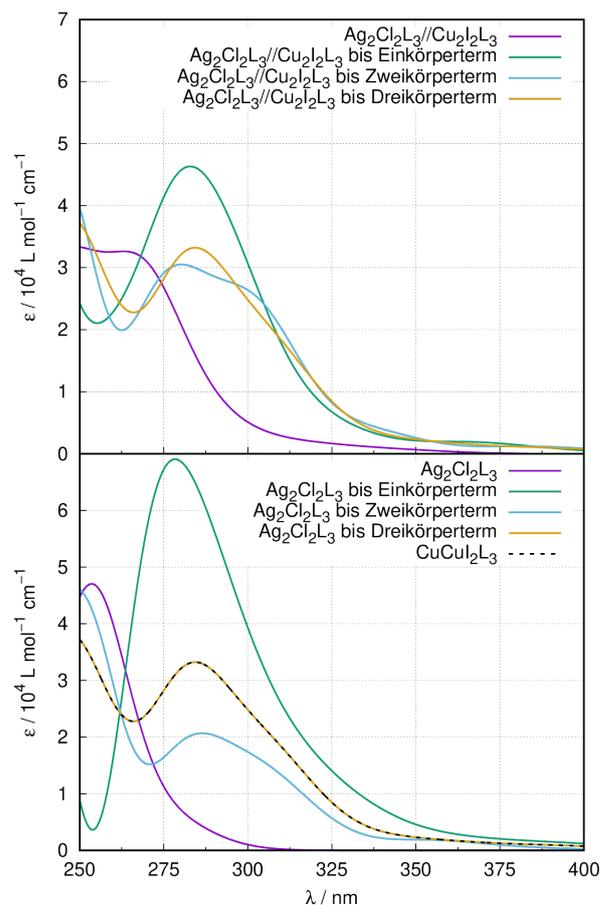


Abbildung 6.2: Berechnete UV/Vis Spektren von $\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ mit addiertem Ein-, Zwei- und Dreikörperterm an der fixierten $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{L}_3$ Struktur ($\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{L}_3 // \text{Cu}_2\text{I}_2\text{L}_3$, oben) und an den individuell optimierten Strukturen (unten), zum Vergleich ist zusätzlich das berechnete UV/Vis Spektrum von $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{L}_3$ gezeigt (AC-evGW/cBSE-PBE0/TZVP ; Gaußverbreiterung; fwhm = 2500 cm^{-1}).

Neben den Auswirkungen der Kooperativität auf die elektronische Energie und ΔE_{ST} , waren außerdem die Änderungen des UV/Vis Spektrums beim Übergang von $\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ zu $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{L}_3$ von Interesse. Ausgehend vom berechneten UV/Vis Spektrum von $\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ wurden die einzelnen Beiträge stückweise hinzu addiert, siehe Abbildung 6.2. Im Fall der fixierten $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{L}_3$ Struktur, Abbildung 6.2 oben, verschiebt der Einkörperterm die Hauptbande von $\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ ($\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{L}_3 // \text{Cu}_2\text{I}_2\text{L}_3$) bereits zu etwa 280 nm, während der Zwei- und Dreikörperterm nur die Intensität der Bande verringern, doch nicht die Lage verändern. Unter Berücksichtigung der Strukturoptimierung, Abbildung 6.2 unten, erhöht sich der Einfluss des Dreikörperterms auf die Intensität deutlich, dies kann als ein Hinweis auf die Wichtigkeit der strukturellen Änderungen zwischen Ag^{I} und Cu^{I} PyrPhos-Komplexe für die Lumineszenz angesehen werden.

6.3 Unterschiede in der Lumineszenz

In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen des Metall- und Halogenaustauschs auf die Lumineszenz von einem Quartett, bestehend aus **Cu₂Br₂L₃**, **Cu₂Cl₂L₃**, **Ag₂Br₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃** beschrieben. Im Experiment konnte gezeigt werden, dass die Cu^I Komplexe TADF zeigen, aber die analogen Ag^I Komplexe nicht. Diesbezügliche experimentellen Daten werden hier nicht diskutiert. Anhand von quantenchemischen Rechnungen soll vielmehr der Grund dafür bestimmt werden. Dabei liegt der Fokus auf der Identifizierung der experimentell beobachteten angeregten Zustände. Dies wird anhand eines Vergleich von Theorie und Experiment, für die optischen Eigenschaften und die IR Spektren der angeregten Zustände, erfolgen. Die experimentellen IR und UV/Vis Spektren wurden von Sophie Steiger und Pit Boden,^[77] aus der Arbeitsgruppe von Prof. Markus Gerhards[†] (TUK), gemessen und bereitgestellt. Doch zuerst werden die optimierten S₀-Zustände mit den Kristallstrukturen verglichen. Die S₀-Zustände sind beispielhaft für **Cu₂Br₂L₃** und **Ag₂Br₂L₃** in Abbildung 6.3 gezeigt, **Cu₂Cl₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃** sind im Anhang zu finden (Abb. A.4). Die Kristallstrukturen wurden von Jasmin M. Busch,^[78] aus der Arbeitsgruppe von Prof. Stefan Bräse, bereitgestellt und von Olaf Fuhr (INT) und Martin Nieger (UH) bestimmt.

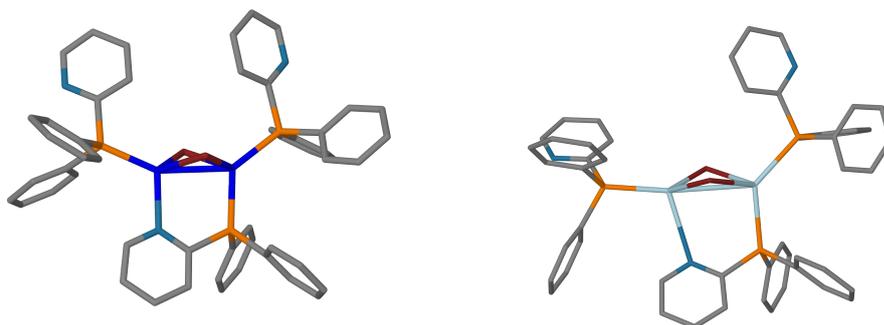


Abbildung 6.3: Optimierte S₀-Zustand von **Cu₂Br₂L₃** (links) und **Ag₂Br₂L₃** (rechts), für die Cu^I Komplexe stehen die Pyridingruppen der PyrPhos-Liganden näherungsweise ekliptisch und näherungsweise gestaffelt für die Ag^I Komplexe.

Computermethoden

Alle Rechnungen wurden mit TURBOMOLE^[48] und dem CAM-B3LYP Funktional, sowie der RI-Näherung, durchgeführt. Für alle Atome wurde die def2-TZVP Basis genutzt, nur für Wasserstoff wurde die def2-SV(P) Basis verwendet. Diese Kombination wird mit TZVP abgekürzt. In allen Strukturoptimierungen wurden die Ableitungen der Gewichtungen verwendet. Bei den Grundzuständen wurde ein Konvergenzkriterium für die Energie von $10^{-8} E_h$ und für die Gradienten von $10^{-6} E_h/a_0$ gewählt. Bei den Optimierungen der angeregten Zustände mit TDA-TDDFT wurden die Konvergenzkriterien auf $10^{-7} E_h$ für die Energie und $10^{-5} E_h/a_0$

für die Gradienten gesetzt. Jede der Grundzustandsstrukturen und angeregten Triplett Strukturen zeigte keine imaginäre Frequenzen. Die Energieunterschiede zwischen dem S_1 - und T_1 -Zustand wurden, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, bestimmt. Zusätzlich wurde TDA-CD-evGW(10)-cBSE/CAM-B3LYP genutzt, um die zehn niedrigsten Anregungsenergien zu berechnen.

6.3.1 Grundzustände

Die wichtigsten Abstände von den Kristallstrukturen werden ausschließlich im Text präsentiert, wohingegen die berechneten Abstände in Tabelle 6.2 zusammengefasst sind. Die Metall-Metall Abstände ($d(M\cdots M)$) der Kristallstrukturen für **Cu₂Br₂L₃** (289,6 pm) und **Cu₂Cl₂L₃** (287,8 pm) können durch die optimierten S_0 -Zustände reproduziert werden (281 und 282 pm). Auch der gemittelte Metall-Halogen Abstand für **Cu₂Br₂L₃** (254,4 pm) und **Cu₂Cl₂L₃** (241,2 pm) wird durch die optimierten S_0 -Zustände wiedergegeben (255 und 241 pm). Zudem stimmt der gemittelte Metall-Halogen Abstand von **Ag₂Br₂L₃** (274,9 pm) und **Ag₂Cl₂L₃** (264,4 pm) ebenfalls mit den Rechnungen überein (275 und 264 pm). Im Gegensatz dazu kommt es für die Ag^I Komplexe bei $d(M\cdots M)$ zu einer Überschätzung. In der Kristallstruktur liegt $d(M\cdots M)$ bei 303,0 und 305,0 pm für **Ag₂Br₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃**, während dieser in den optimierten Strukturen bei 328 und 326 pm liegt.

Ein weiterer Unterschied der Ag^I Komplex zur Kristallstruktur, welcher für die Cu^I Komplexe nicht beobachtet wird, ist die Stellung der Hilfsliganden zueinander. Diese ist in den optimierten Strukturen entlang der linken P–Ag Bindung verdreht, siehe Abbildung 6.1 und 6.3. Um diese beiden Struktur motive in den S_0 -Zuständen als ekliptisch oder gestaffelt^[79] zu klassifizieren, wurde der Torsionswinkel $C_{Py}-P-M_N-X$ ($\theta(CPMX)$) bestimmt. Für die Nachvollziehbarkeit sei dies mithilfe von Abbildung 6.3 veranschaulicht. Ausgehend vom linken Hilfsliganden entspricht C_{Py} dem Kohlenstoff des Pyridin, welches direkt an den Phosphor (P) gebunden ist, M_N steht für das Stickstoff gebundene Metallatom und X ist das Halogen, welches aus der Papierebene ragt. Bei $\theta(CPMX) < 90^\circ$ stehen die Pyridingruppen der Hilfsliganden ekliptisch zueinander, wie bei **Cu₂Br₂L₃** und **Cu₂Cl₂L₃**, während $\theta(CPMX)$ um 130° für eine gestaffelte Konformation steht, wie bei **Ag₂Br₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃** in Abbildung 6.3 zu sehen. Um auszuschließen, dass es die jeweils andere Konformation für die Ag^I und Cu^I Komplexe ebenfalls gibt, wurden zunächst die CAM-B3LYP/TZVP optimierten Strukturen in der def2-SVP Basis für alle Atome nachoptimiert (SVP//TZVP). Die Änderungen in $\theta(CPMX)$ waren dabei, wie zu erwarten, minimal und sind deshalb im Anhang zusammengefasst (Tab. A.4). Anschließend wurden in den SVP//TZVP optimierten Strukturen Cu durch Ag substituiert und andersherum ($Cu \xrightleftharpoons{subst.} Ag//SVP$). Ausgehend von diesen Strukturen wurden nur die

Tabelle 6.2: Metall-Metall Abstand ($d(M\cdots M)$), Torsionswinkel $C_{Py}-P-M_N-X$ ($\theta(CPMX)$) und Torsionswinkel $X-M-M-X$ ($\alpha(XMMX)$) für **Cu₂Br₂L₃**, **Cu₂Cl₂L₃**, **Ag₂Br₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃**. Mit $\alpha(XMMX)$ um 150° liegt eine offene Schmetterlingsstruktur vor und mit $\alpha(XMMX)$ um 115° ein geschlossener Schmetterling. Ekliptische Konformation der PyrPhos-Liganden bei $\theta(CPMX) < 90^\circ$ und gestaffelte Konformation mit $\theta(CPMX)$ um 130°.

Parameter	Komplex	S ₀		S ₁		T ₁		
		offen		offen	geschl.	offen		geschl.
		eklip.	gest.	eklip.	eklip.	eklip.	gest.	eklip.
$d(M\cdots M)$ / pm	Cu₂Br₂L₃	281	–	290	259	297	–	261
	Cu₂Cl₂L₃	282	–	307	264	312	–	268
	Ag₂Br₂L₃	–	328	304	293	333	327	291
	Ag₂Cl₂L₃	–	326	309	297	322	324	295
$\theta(CPMX)$ / °	Cu₂Br₂L₃	84	–	73	63	72	–	64
	Cu₂Cl₂L₃	88	–	79	64	78	–	64
	Ag₂Br₂L₃	–	130	82	61	88	129	63
	Ag₂Cl₂L₃	–	130	83	61	108	126	64
$\alpha(XMMX)$ / °	Cu₂Br₂L₃	148	–	147	118	148	–	119
	Cu₂Cl₂L₃	149	–	155	121	155	–	122
	Ag₂Br₂L₃	–	153	157	111	165	154	111
	Ag₂Cl₂L₃	–	153	159	109	172	152	110

bereits bekannten Konformere gefunden (Vergleich von Tab. 6.2 und A.4). Auch eine Nachoptimierung mit Dispersionskorrektur durch D3(BJ)^[80] (ohne Dreikörperterm)^[81,82] der bereits konvergierten S₀-Zustände führte zu keinen signifikanten Änderungen der Konformation.

Alle vier Komplexe zeigen im Grundzustand zudem sehr ähnliche FTIR und UV/Vis Spektren, siehe Abbildung 6.4. Die berechneten IR Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Einzig die Bande bei 1560 cm⁻¹ wird mit etwa 40 cm⁻¹ überschätzt. Im UV/Vis Spektrum ist eine Blauverschiebung von den Spektren der Ag^I Komplexe gegenüber den Cu^I Komplexen zu beobachten. Dies wird in den berechneten Spektren wiedergegeben und begründet sich in den tiefer liegenden d-Orbitalen der Ag^I Komplexe gegenüber den Cu^I Komplexen.^[75]

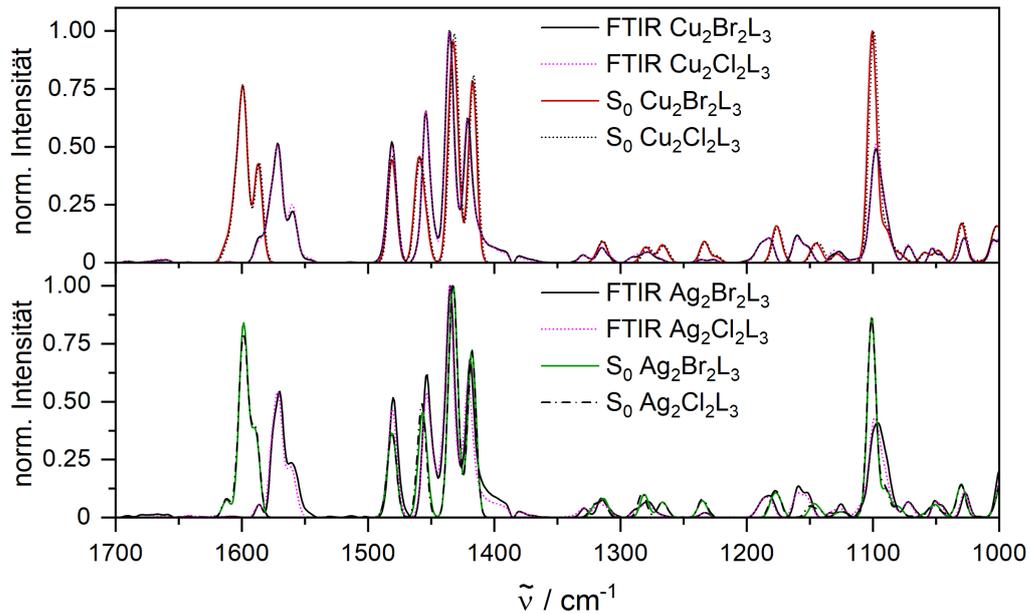


Abbildung 6.4: Experimentelle FTIR Spektren der Grundzustände von $\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{L}_3$, $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$, $\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{L}_3$ und $\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ (KBr Pellet, 20 K) und berechnete IR Spektren der jeweiligen S_0 -Zustände (CAM-B3LYP/TZVP; Skalierungsfaktor = 0,967; Gausverbreiterung mit $\text{fwhm} = 8\text{ cm}^{-1}$). Experimentelle Daten bereitgestellt von Sophie Steiger.

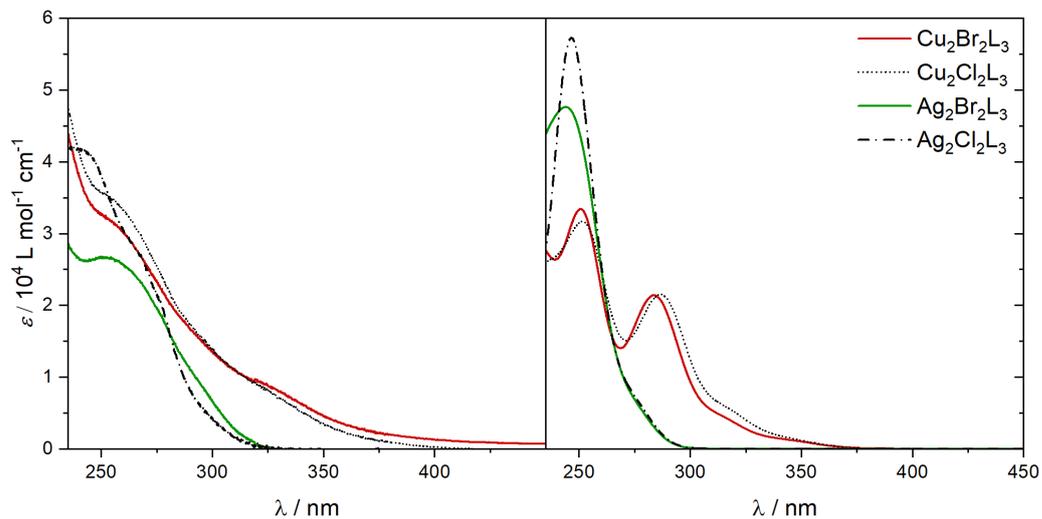


Abbildung 6.5: Experimentelle und berechnete UV/Vis Spektren von $\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{L}_3$, $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$, $\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{L}_3$ und $\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ ($\text{fwhm} = 2500\text{ cm}^{-1}$; Gaußverbreiterung; TDA-CD-evGW(10)-cBSE/CAM-B3LYP/TZVP). Experimentelle Daten bereitgestellt von Sophie Steiger.

6.3.2 Angeregte Zustände

Bevor die Strukturaufklärung der angeregten Zustände erfolgt, werden die Strukturen der gefundenen angeregten Zustände aufgrund ihrer energetischen Unterschiede und strukturellen Merkmale unterteilt. Anhand dieser Unterteilung werden anschließend die optischen Eigenschaften diskutiert. Die daraus erhaltenen Erkenntnisse sind essentiell für die abschließende Strukturaufklärung der angeregten Zustände.

Unterteilung der gefundenen angeregten Zustände

Im Fall von $\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{L}_3$ und $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ weisen sowohl die S_1 -Zustände als auch die T_1 -Zustände zwei verschiedene Struktur motive auf. Anhand des Torsionswinkel $\text{X}-\text{M}-\text{M}-\text{X}$ ($\alpha(\text{XMMX})$) wurden diese mit $\alpha(\text{XMMX}) > 145^\circ$ als offener Schmetterling und mit $\alpha(\text{XMMX}) < 125^\circ$ als geschlossener Schmetterling charakterisiert, siehe Abbildung 6.6 und Tabelle 6.2. Die ekliptische Stellung der Hilfsliganden bleibt bei beiden Struktur motiven bestehen.

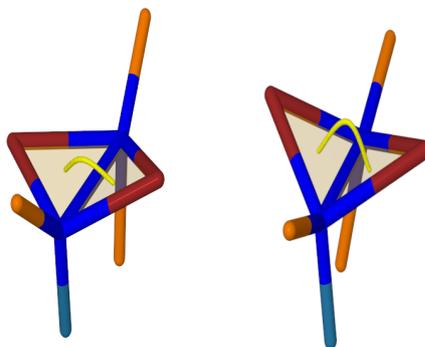


Abbildung 6.6: Illustration der offenen (links) und geschlossenen (rechts) Schmetterlingsstruktur am Beispiel vom T_1 -Zustand für $\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{L}_3$. Der Torsionswinkel $\alpha(\text{XMMX})$ ist durch die gelbe Kurve angedeutet. Für eine bessere Sichtbarkeit sind nur die Cu Atome und die direkt benachbarten Atome dargestellt.

Der geschlossene Schmetterling ist der energetisch günstigere T_1 -Zustand mit 10,7 kJ/mol für $\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{L}_3$ und 10,1 kJ/mol für $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ (Abb. 6.7). Um die Energiebarriere zwischen dem offenen und geschlossenen T_1 -Zustand abzuschätzen, wurde der Reaktionspfad durch lineare Interpolation zwischen den Atomkoordinaten der beiden Strukturen erzeugt. Dazu wurde die `woelfling` Methode innerhalb von TURBOMOLE genutzt. Es wurden 12 Strukturen zwischen dem offenen und geschlossenen T_1 -Zustand erzeugt und anschließend die niedrigsten Triplett-Anregungen, mit der selben Methodik (CAM-B3LYP/TZVP), entlang des Reaktionspfades bestimmt. Der Richtwert für die Energiebarriere wurde als Differenz der Struktur mit maximaler Energie entlang des Reaktionspfades und dem offenen T_1 -Zustand berechnet. Für $\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{L}_3$ liegt die Barriere bei 128 kJ/mol und für $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ bei 156 kJ/mol (Tab. 6.3). Diese hohen Barrieren lassen sich damit erklären, dass der Übergang vom offenen zum geschlossenen

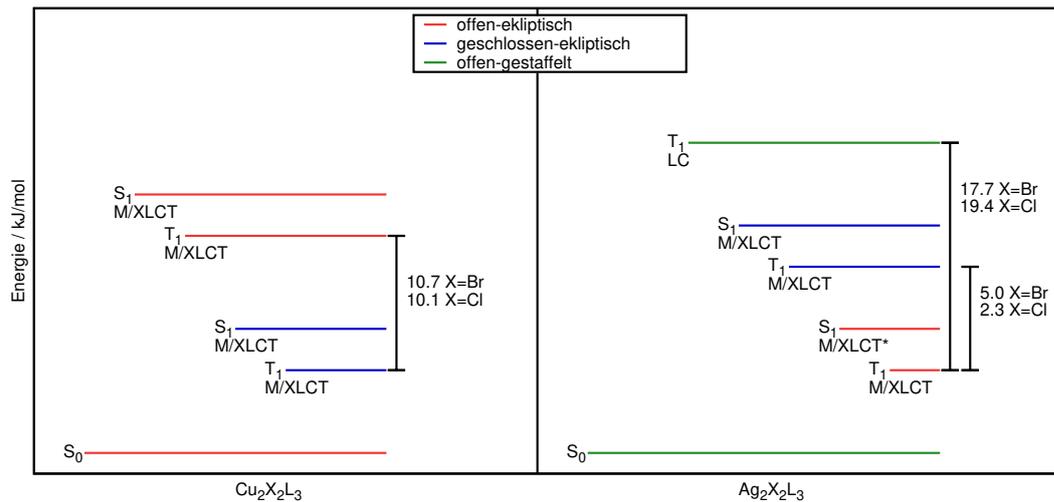


Abbildung 6.7: Schematisches Energiediagramm für $\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{L}_3$, $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$, $\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{L}_3$ und $\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ mit dem Energieunterschied der verschiedenen angeregten Zustände, sowie deren Charakter für die niedrigste Anregung (CAM-B3LYP/TZVP).

Schmetterling einer konzertierten Bewegung des Metall-Halogen Kerns und der Hilfsliganden entspricht. Beim ‚Schließen‘ des Schmetterlings drückt dieser die Pyridingruppen der Hilfsliganden nach außen (zum Vergleich oberste Zeile von Abb. 6.8), wodurch die Phenylgruppen der Hilfsliganden auf den verbrückenden Liganden drücken. Somit kommt es beim Übergang zwischen den Schmetterlingsstrukturen zu einer ganzheitlichen Bewegung des Moleküls, was die hohen Werte für die abgeschätzten Energiebarrieren erklärt.

Wenngleich offene und geschlossene S_1 -Zustände und T_1 -Zustände mit ekliptischer Konformation ebenfalls für $\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{L}_3$ und $\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ gefunden wurden (Tab. 6.2), liegen die Zustände mit offener Schmetterlingsstruktur energetisch günstiger mit 5,0 kJ/mol für $\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{L}_3$ und mit 2,3 kJ/mol für $\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ (Abb. 6.7). Wie auch für die Cu^I Komplexe liegen die zu erwartenden Energiebarrieren zwischen dem offen- und geschlossen-ekliptischen T_1 -Zustand mit über 160 kJ/mol sehr hoch, was auf die konzertierte Bewegung innerhalb des Komplexes zurückzuführen ist. Es sei angemerkt, der offen-ekliptische T_1 -Zustand von $\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ erfüllt eigentlich nicht die Bedingung um als ekliptisch eingeordnet zu werden, da $\theta(\text{CPMX})$ mit 108° über 90° liegt. Dies begründet sich darin, dass der Metall-Halogen Kern durch die Hilfsliganden ‚zerdrückt‘ wird. Zur Veranschaulichung kann die Stellung der Hilfsliganden in der linken Spalte von Abbildung 6.8 betrachtet werden. Dadurch kommt es zu einer Deformation des Schmetterlings und diese erhöht $\theta(\text{CPMX})$. Dennoch lässt sich diese offene Schmetterlingsstruktur von $\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ als näherungsweise ekliptisch in Bezug auf die Hilfsliganden beschreiben.

Tabelle 6.3: Adiabatischer Energieunterschied (ΔE_{ST}^{adia}) für die ekliptische Konformation von **Cu₂Br₂L₃**, **Cu₂Cl₂L₃**, **Ag₂Br₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃** berechnet mit evGW/cBSE-CAM-B3LYP und CAM-B3LYP, ein Richtwert für die Energiebarriere ($\Delta E(\text{Barriere})$) zwischen dem offen-ekliptischen und geschlossen-ekliptischen T₁-Zustand, und zwischen dem offen-gestaffelten und geschlossen-ekliptischen T₁-Zustand bestimmt mit CAM-B3LYP, als Differenz zum energetischen Maximum entlang des linear interpolierten Reaktionpfades.

System	evGW/cBSE		TDDFT			
	$\Delta E_{ST}^{adia} / \text{meV}$		$\Delta E_{ST}^{adia} / \text{meV}$		$\Delta E(\text{Barriere}) / \text{kJ/mol}$	
	offen	geschl.	offen	geschl.	offen-eklip. zu geschl.-eklip.	offen-gest. zu geschl.-eklip.
Cu₂Br₂L₃	193	109	133	121	128	–
Cu₂Cl₂L₃	145	195	131	152	156	–
Ag₂Br₂L₃	–	97	–	115	181	221
Ag₂Cl₂L₃	–	96	–	115	167	235

Optische Eigenschaften

Für **Cu₂Br₂L₃** und **Cu₂Cl₂L₃** wurde sowohl für den offen- und geschlossen-ekliptischen Schmetterling ein M/XLCT zum verbrückenden Liganden für den T₁- und S₁-Zustand gefunden (T₁-Zustand in Abb. 6.8 und S₁-Zustand im Anhang Abb. A.6). Zusätzlich wurde für beide ein kleiner ΔE_{ST}^{adia} gefunden. Mit TDA-evGW-cBSE/CAM-B3LYP ergab sich ΔE_{ST}^{adia} zu 109 meV bis 195 meV, mit CAM-B3LYP zu 121 meV bis 152 meV (Tab. 6.3). Damit weisen der offene wie auch der geschlossene Schmetterling für **Cu₂Br₂L₃** und **Cu₂Cl₂L₃** geringe ΔE_{ST}^{adia} und M/XLCT Charakter auf. Daher wären beide geeignet die experimentell beobachtete TADF zu erklären.

Für **Ag₂Br₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃** zeigt sich ein leicht anderes Verhalten, weshalb der Charakter der jeweiligen Anregung in Abbildung 6.7 für die folgende Diskussion mit angegeben wurde. Im T₁-Zustand zeigen der offene und geschlossene Schmetterling ein M/XLCT Charakter zum verbrückenden Liganden (Abb. 6.8), wie auch der geschlossene S₁-Zustand. Während die offenen S₁-Zustände von **Ag₂Br₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃** einen Ladungstransfer zur Pyridingruppe eines Hilfsliganden (M/XLCT*) zeigen (im Anhang Abb. A.6). Für den geschlossenen T₁-Zustand mit ekliptischer Konformation ergibt sich mit TDA-evGW-cBSE/CAM-B3LYP ΔE_{ST}^{adia} zu 97 meV für **Ag₂Br₂L₃** und zu 96 meV für **Ag₂Cl₂L₃**, mit CAM-B3LYP weisen **Ag₂Br₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃** einen Wert von 115 meV auf (Tab. 6.3). Auf eine Berechnung von ΔE_{ST}^{adia} für den offenen Schmetterling von **Ag₂Br₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃** wurde abgesehen. Einerseits weisen die Anregungen keinen Ladungstransfer auf den selben Liganden auf, andererseits zeigt der geschlossene Schmetterling bereits die notwendigen Eigenschaften für TADF. Denn ΔE_{ST}^{adia} ist für

Ag₂Br₂L₃ und **Ag₂Cl₂L₃** sogar niedriger als für **Cu₂Br₂L₃** und **Cu₂Cl₂L₃** im geschlossenen T₁-Zustand (Tab. 6.3). Dennoch wurde im Experiment kein TADF für **Ag₂Br₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃** beobachtet. Der Grund dafür könnte ein drittes Strukturmotiv für den T₁-Zustand von **Ag₂Br₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃** sein. Dieses kann als offener Schmetterling mit gestaffelter Konformation für die Hilfsliganden klassifiziert werden. Der offen-gestaffelte T₁-Zustand liegt energetisch am höchsten mit 17,7 kJ/mol für **Ag₂Br₂L₃** und 19,4 kJ/mol für **Ag₂Cl₂L₃** (Abb. 6.7). Zusätzlich weist der offen-gestaffelte T₁-Zustand strukturell große Ähnlichkeit mit dem S₀-Zustand auf, denn d(M...M), α(XMMX) und θ(CPMX) weisen mit ein bis zwei pm bzw. ein bis vier Grad nur minimale Unterschiede zwischen den Strukturen auf, siehe Tabelle 6.2. Es sei angemerkt, dass ausgehend vom offen-gestaffelten T₁-Zustand wieder der offen-ekliptische S₁-Zustand gefunden wurde. Der offen-gestaffelte T₁-Zustand zeigt zudem eine Anregung mit LC Charakter, siehe Abbildung 6.8. Ein Übergang der Ag^I Komplexe vom offen-gestaffelten T₁-Zustand zum geschlossen-ekliptischen ist unwahrscheinlich, da die abgeschätzten Energiebarrieren bei über 220 kJ/mol liegen (Tab. 6.3). Die nochmals erhöhten Energiebarrieren im Vergleich zum Übergang zwischen den ekliptischen Konformeren von **Ag₂Br₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃** (Tab. 6.3) werden verständlich, wenn die Rotation von gestaffelt zu ekliptisch berücksichtigt wird.

Strukturaufklärung

In Folgenden werden die numerisch berechneten IR Spektren der verschiedenen Struktur motive für den T₁-Zustand mit denen der experimentell beobachteten angeregten Zustände für **Cu₂Br₂L₃**, **Cu₂Cl₂L₃**, **Ag₂Br₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃** verglichen. Da es sich im Experiment um Triplet Zustände handelt, wurde aus den gemessenen Lebenszeiten von mehreren μs geschlossen, diese Befunde werden hier nicht präsentiert. Das IR Spektrum des angeregten Zustands ergibt sich dabei aus dem Step-Scan Differenzspektrum, zu welchem das Grundzustandsspektrum addiert wurde. Dadurch werden die negativen Banden im Step-Scan Spektrum, welche dem Grundzustand entsprechen, unterdrückt. Von Interesse sind vor allem die Banden, welche im Spektrum des angeregten Zustands auftauchen, doch im Grundzustandsspektrum fehlen. Diese für den angeregten Zustand charakteristischen Banden können zur Identifizierung dessen herangezogen werden. Die berechneten Spektren wurden für den Vergleich mit dem Skalierungsfaktor 0,967 multipliziert.^[83]

Die strukturellen Unterschiede des offen- und geschlossen-ekliptischen T₁-Zustands (Abschn. 6.3.2) haben nur kleine Auswirkungen auf das berechnete IR Spektrum, am Beispiel von **Cu₂Br₂L₃** in Abbildung 6.9 gezeigt. Damit ist keine eindeutige Unterscheidung der beiden Struktur motive im T₁-Zustand möglich. Energetisch günstiger ist der geschlossen-ekliptische T₁-Zustand (Tab. 6.7), weshalb dieser im Folgenden mit dem Experiment verglichen wird.

Angefangen bei **Cu₂Br₂L₃** können drei charakteristische Banden im Spektrum des angeregten Zustands bei etwa 1280; 1350 und 1500 cm⁻¹ bestimmt werden, siehe Abbildung 6.10

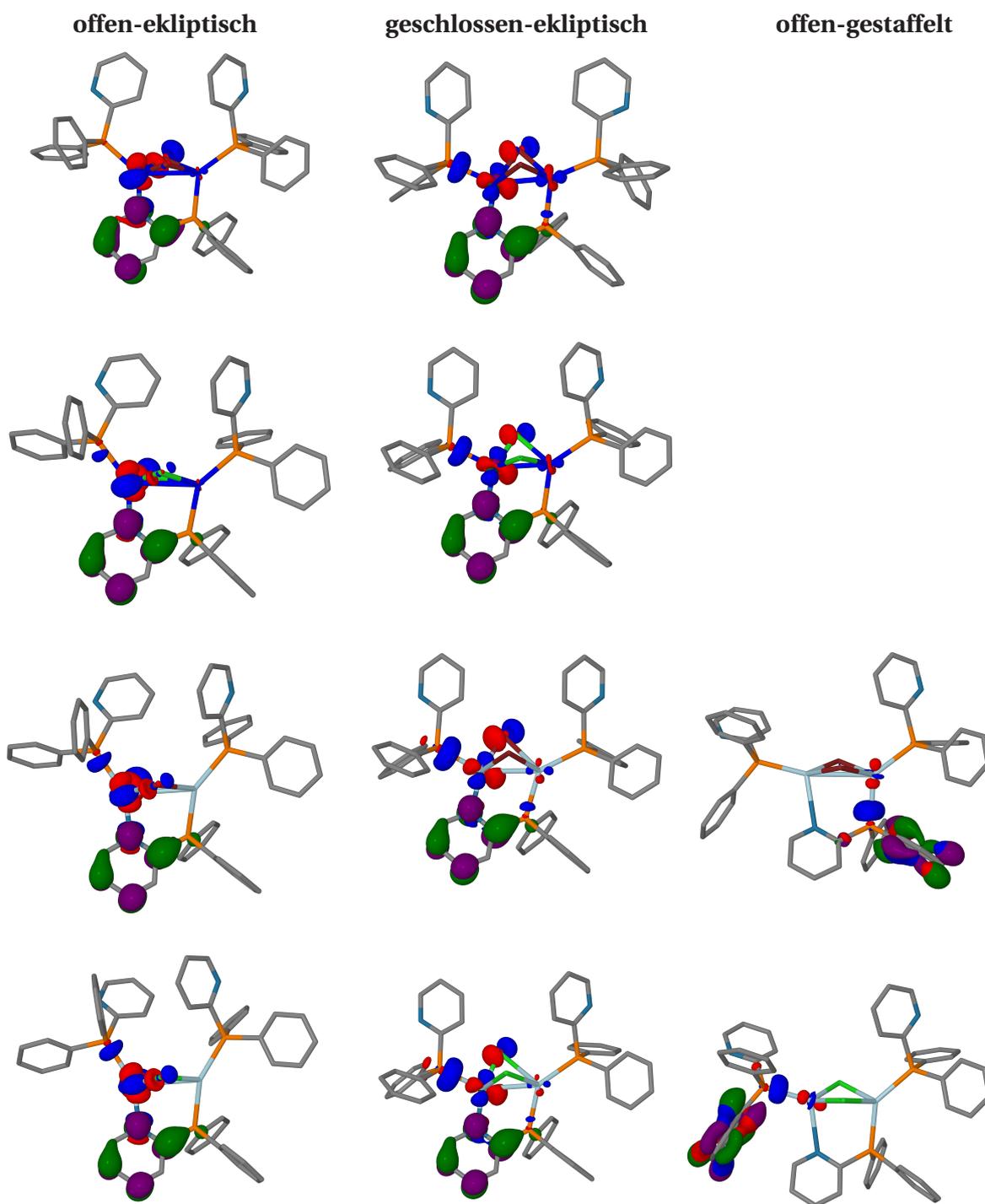


Abbildung 6.8: Natürliche Übergangorbitale von Cu₂Br₂L₃, Cu₂Cl₂L₃, Ag₂Br₂L₃ und Ag₂Cl₂L₃ (von oben nach unten) für die niedrigste Triplet-Anregung am T₁-Zustand mit offen-ekliptischer, geschlossen-ekliptischer und offen-gestaffelter Struktur. Blau/rot steht für einen Verlust an Elektronendichte und grün/lila für einen Zuwachs an Elektronendichte (Isowert = $\pm 0.06 a_0^{-3/2}$, evGW-cBSE/CAM-B3LYP).

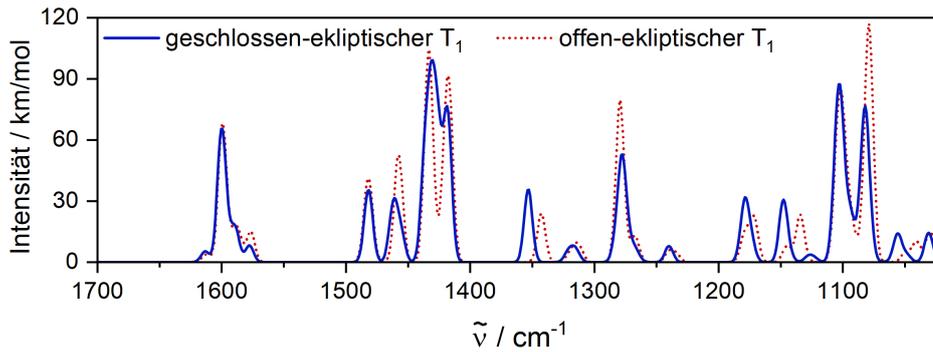


Abbildung 6.9: Vergleich der numerischen IR Spektren vom geschlossen- und offen-ekliptischen T_1 -Zustand von $\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{L}_3$ (CAM-B3LYP/TZVP; Skalierungsfaktor = 0,967).

oben. Gezeigt werden in Abbildung 6.10 auch die Auslenkungen der Atome als rote Pfeile, die Auslenkungen wurden für eine bessere Sichtbarkeit mit dem Faktor 10 multipliziert. Die Banden bei 1280 und 1350 cm^{-1} entsprechen somit Schwingungen im Pyridin des verbrückenden Liganden. Die erhöhte Intensität dieser charakteristischen Banden begründet sich im M/XLCT Charakter des geschlossen-ekliptischen T_1 -Zustands von $\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{L}_3$. Dieser zeigt einen Ladungstransfer auf das Pyridin des verbrückenden Liganden, siehe Abbildung 6.8. Durch den Ladungstransfer ist die Dipoländerung während der Schwingung erhöht, was zu einer erhöhten IR Intensität im Spektrum des angeregten Zustands führt. Der Bereich zwischen 1400 und 1525 cm^{-1} im Spektrum des angeregten Zustands ist Schwingungen in den verschiedenen Phenyl- und Pyridingruppen der Liganden zuzuschreiben, wodurch eine eindeutige Zuordnung der Schwingungen erschwert wird. Dennoch kann angenommen werden, dass die dritte charakteristische Bande bei etwa 1500 cm^{-1} durch das berechnete Spektrum hinreichend beschrieben wird. Für $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ können mit den im Anhang befindlichen Abbildungen die selben Erkenntnisse erhalten werden (Abb. A.7).

Im Gegensatz zu den Cu^I Komplexen zeigen die Ag^I im Spektrum des angeregten Zustands keine intensiven Banden im Bereich von 1250 cm^{-1} bis 1350 cm^{-1} , für $\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{L}_3$ beispielhaft gezeigt in Abbildung 6.10 mittig. Dies schließt den geschlossen-ekliptischen T_1 -Zustand für $\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{L}_3$ aus, da dieser zwei intensive Banden in diesem Bereich zeigt, welche ebenfalls auf den M/XLCT der niedrigsten Anregung zurückzuführen sind, siehe Abbildung 6.10 und 6.8. Der offen-ekliptische T_1 -Zustand ist aus den gleichen Gründen auszuschließen (Abb. A.5 und 6.8). Der offen-gestaffelte T_1 -Zustand von $\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{L}_3$ zeigt keine Banden um 1300 cm^{-1} , siehe Abbildung 6.10 unten. Denn der offen-gestaffelte T_1 -Zustand zeigt auch keinen M/XLCT Charakter, sondern LC Charakter für die niedrigste Anregung, siehe Abbildung 6.8. Der LC Charakter führt zu einer erhöhten Intensität der Bande um 1380 cm^{-1} , welche ebenfalls charakteristisch für den angeregten Zustand ist.

Der offen-gestaffelte T_1 -Zustand von $\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{L}_3$ zeigt zwischen 1550 und 1600 cm^{-1} zwei intensive Banden, während im Experiment nur eine beobachtet wird. Zum Vergleich zeigen

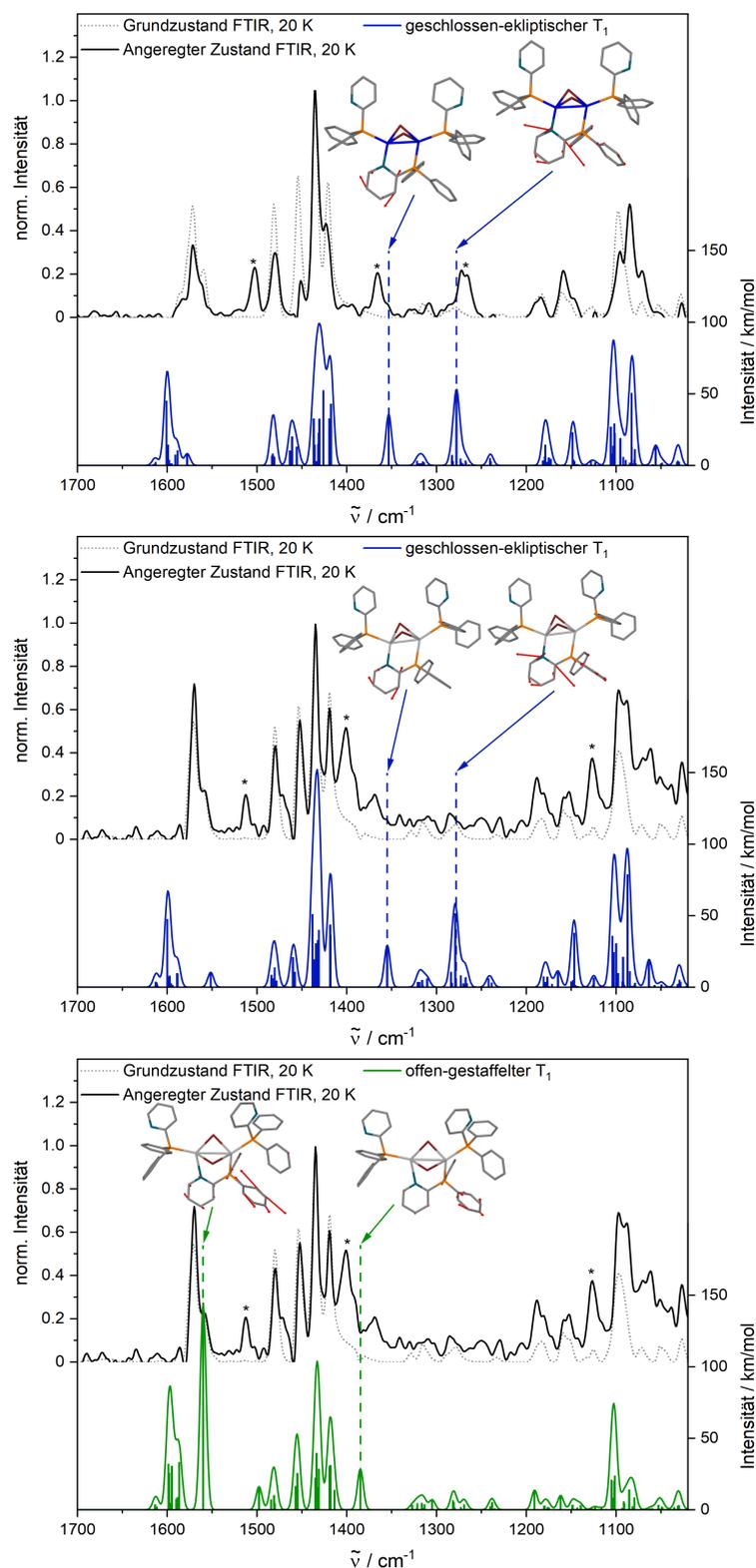


Abbildung 6.10: IR Spektrum des angeregten Zustands im Vergleich zu den skalierten numerischen IR Spektren der verschiedenen T_1 -Zustände von $\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{L}_3$ (oben) und $\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{L}_3$ (mittig und unten), die Banden mit Sternchen werden im Text diskutiert (CAM-B3LYP/TZVP; Skalierungsfaktor = 0,967; IR Spektrum des angeregten Zustands als Summe des Step-Scan Differenzspektrums mit 1,4% ($\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{L}_3$) bzw. 0,8% ($\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{L}_3$) des experimentellen Grundzustands Spektrum, bereitgestellt von Sophie Steiger; KBr Pellet bei 20 K).

Tabelle 6.4: Abstand zwischen dem Metall und dem Stickstoff des verbrückenden Liganden ($d(M_N \cdots N_{Py})$) für **Cu₂Br₂L₃**, **Cu₂Cl₂L₃**, **Ag₂Br₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃**.

Parameter	System	S ₀		S ₁		T ₁		
		offen		offen	geschl.	offen		geschl.
		eklipt.	gest.	eklipt.	eklipt.	eklipt.	gest.	eklipt.
$d(M \cdots N_{Py})$ / pm	Cu₂Br₂L₃	220	–	197	197	193	–	195
	Cu₂Cl₂L₃	221	–	198	195	195	–	193
	Ag₂Br₂L₃	–	289	264	214	214	269	213
	Ag₂Cl₂L₃	–	273	265	213	215	267	211

die ekliptischen T₁-Zustände von **Cu₂Br₂L₃** und **Ag₂Br₂L₃** in diesem Bereich nur eine Bande. Diese ist im Vergleich zum Experiment um etwa 40 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschoben und resultiert von Schwingungen in den einzelnen Pyridinruppen, dominant ist dabei das verbrückende Pyridin. Gleiches trifft auch auf **Cu₂Cl₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃** zu (Abb. A.7 und A.8) und auch auf die berechneten IR Spektren der S₀-Zustände (Abb. 6.4). Betrachtet man die Überschätzung dieser Schwingungen als systematischen Fehler, ergibt sich für den offengestaffelten T₁-Zustand bei etwa 1550 cm⁻¹ nur eine Bande mit deutlich erhöhter Intensität. Dies würde mit den experimentellen Spektren übereinstimmen. In den normierten experimentellen Spektren weisen die Ag^I Komplexe in diesem Bereich eine fast doppelt so große Intensität wie die Cu^I Komplexe auf (Vergleich Abb. 6.10 mittig und unten). Trotz dieses zusätzlichen Indizes kann anhand des offengestaffelten T₁-Zustands von **Ag₂Br₂L₃** nicht das gesamte experimentelle Spektrum erklärt werden. Die Bande bei etwa 1125 cm⁻¹ taucht im berechneten Spektrum nicht auf. Im Gegensatz dazu zeigt der ekliptischen T₁-Zustand (Abbildung 6.10 mittig) bei etwa 1150 cm⁻¹ eine Bande. Diese ist aber ebenfalls dem M/XLCT zum verbrückenden Liganden zuzuschreiben und kann deshalb ausgeschlossen werden. Denn ein M/XLCT zum verbrückenden Liganden würde ebenfalls im Bereich von 1250 cm⁻¹ bis 1350 cm⁻¹ zwei intensive Banden zeigen. Insgesamt ist der offengestaffelte T₁-Zustand mit LC Charakter am besten geeignet, um das experimentelle Spektrum zu erklären. Denn durch den fehlenden Ladungstransfer auf das verbrückende Pyridin fehlen die entsprechenden Banden im berechneten Spektrum.

Eine Korrelation dazu findet sich im Abstand zwischen dem Metall und dem Stickstoff des verbrückenden Pyridin ($d(M \cdots N_{Py})$). Für die T₁-Zustände mit M/XLCT Charakter liegt dieser zwischen 193 und 214 pm für **Cu₂Br₂L₃**, **Cu₂Cl₂L₃**, **Ag₂Br₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃** (Tab. 6.4). Die angeregten Zustände mit LC oder M/XLCT* Charakter weisen ein erhöhten Wert für $d(M_N \cdots N_{Py})$ von 264 pm bis 269 pm auf. Somit ist davon auszugehen, dass die experimentell beobachteten

Zustände von **Ag₂Br₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃** ebenfalls einen erhöhten Wert für $d(M_N \cdots N_{Py})$ aufweisen. Weiterhin ist anzunehmen, dass es mehrere angeregte Triplett-Zustände gibt, die jeweils eine niedrigste Anregung mit LC Charakter auf einen der verschiedenen Reste der Liganden aufweisen. Der hier gefundene offen-gestaffelte T₁-Zustand für **Ag₂Br₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃** stellt damit einen der möglichen Zustände dar. Eine gesicherte Unterscheidung dieser Zustände, ob nun experimentell oder quantenchemisch, wäre nicht realisierbar.

6.4 Schlussfolgerungen

Zusammenfassend konnte die Fragestellung, weshalb **Cu₂Br₂L₃** und **Cu₂Cl₂L₃** TADF zeigen, aber **Ag₂Br₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃** nicht, durch einen für die Ag^I Komplexe spezifischen angeregten Zustand erklärt werden. Dieser weist einen erhöhten Abstand zwischen dem Ag^I und dem verbrückenden Pyridin auf, was einen für TADF charakteristische M/XLCT auf das verbrückende Pyridin in PyrPhos-Komplexen verhindert. Durch das Ausbleiben des Ladungstransfers werden die dafür charakteristischen Banden im IR Spektrum des angeregten Zustand nicht beobachtet. Dass es sie im Falle eines Ladungstransfers geben müsste, konnte anhand von **Cu₂Br₂L₃** und **Cu₂Cl₂L₃** gezeigt werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass **Ag₂Br₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃** S₁-Zustände und T₁-Zustände besitzen, welche M/XLCT Charakter auf das verbrückende Pyridin zeigen. Wäre man in der Lage, diese Zustände zu besetzen, sollten **Ag₂Br₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃** ebenfalls TADF zeigen können. Für **Ag₂Br₂L₃** und **Ag₂Cl₂L₃** ergibt sich dabei ein kleinerer Wert für ΔE_{ST}^{adia} als für **Cu₂Br₂L₃** und **Cu₂Cl₂L₃**.

7 Thermochromie von vierkernigen Cu^I Komplexen

7.1 Einleitung

Thermochromie beschreibt den reversiblen Farbwechsel eines Stoffes in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese temperaturabhängige Lumineszenz wurde für Cu₄I₄(Pyridin)₄ Systeme^[84] einer dualen Phosphoreszenz von einem Kern zentrierten (*Core Centered*, CC) und XLCT Zustand zugeordnet.^[85,86] Oftmals weisen die Cu₄I₄ Kerne dabei eine kubanförmige Struktur auf. Neben Systemen mit N-bindenden Liganden^[84,87,88] sind auch Komplexe mit einzähnigen Phosphin Liganden^[89–91] bekannt. Inzwischen ist duale Emission auch für Komplexe mit oktaederähnlichem Cu₄I₄ Kern^[92,93] beschrieben. Für diese wurden zwei M/XLCT Zustände als Grund für die duale Phosphoreszenz charakterisiert.^[94] In diesem Kapitel wird die Thermochromie, in Form von dualer Phosphoreszenz, von ebenfalls oktaederähnlichen Cu₄X₄L₂ Komplexen diskutiert, wobei die 2-(Diphenylphosphino)-pyridin Liganden eine Methylgruppe in *para* (4-Me) oder *ortho* (6-Me) Stellung in Bezug auf das Stickstoffatom im Pyridin aufweisen, siehe Abbildung 7.1. Dabei wurde die Serie von **Cu₄X₄(6-Me)₂** mit X = I, Br, Cl und **Cu₄I₄(4-Me)₂** untersucht. Die spektroskopischen Messungen zeigten eine drastische Veränderung der Lumineszenz, in Abhängigkeit von der Temperatur und Stellung der Methylgruppe. Im nächsten Abschnitt werden daher die experimentellen Befunde^[83] kurz beschrieben und vier essentielle Kernpunkte für die quantenchemischen Untersuchung abgeleitet.

7.2 Experimentelle Befunde

Die Synthese der Komplexe wurde von Jasmin M. Busch,^[78] aus der Arbeitsgruppe von Prof. Stefan Bräse (KIT), durchgeführt. Die Kristallstrukturen wurden von Olaf Fuhr (INT) und Martin Nieger (UH) bestimmt und die spektroskopischen Untersuchungen wurden von Pit Boden^[77] und Sophie Steiger, aus der Arbeitsgruppe von Prof. Markus Gerhards[†] (TUK)

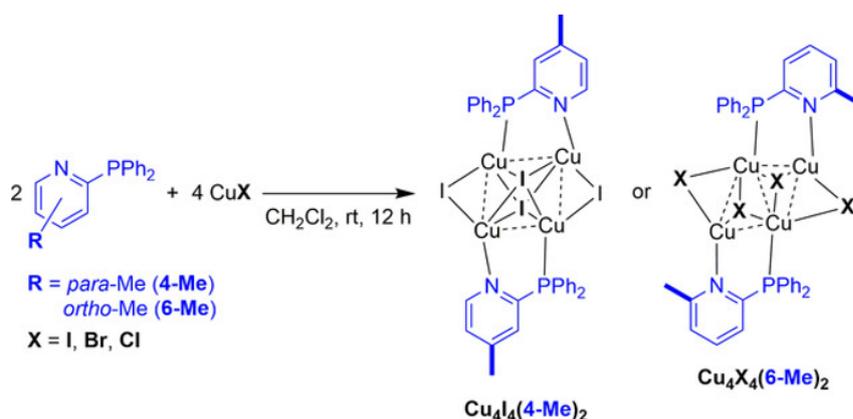


Abbildung 7.1: Synthese der $\text{Cu}_4\text{X}_4(6\text{-Me})_2$ mit $\text{X} = \text{I, Br, Cl}$ und $\text{Cu}_4\text{I}_4(4\text{-Me})_2$ Komplexe, zu beachten ist die Stellung der Methylgruppe in *para* (4-Me) und *ortho* (6-Me) zum Stickstoff. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [83]. Copyright 2021 John Wiley & Sons.

durchgeführt. Eine detailliertere Beschreibung der experimentellen Befunde kann in Referenz [83] gefunden werden.

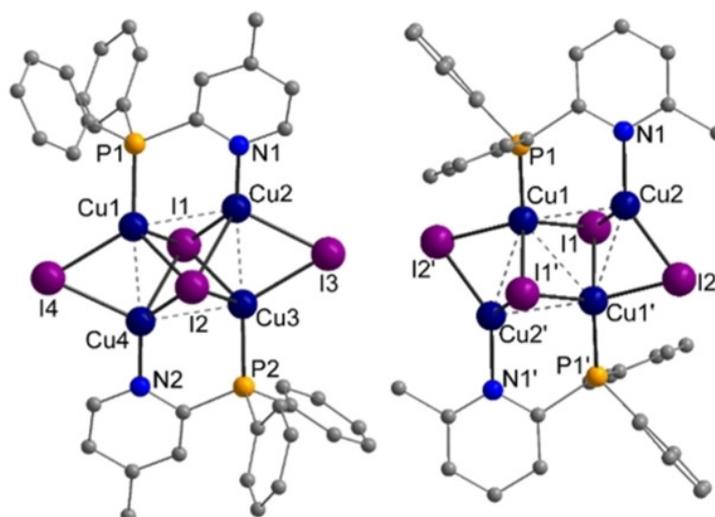


Abbildung 7.2: Kristallstruktur von $\text{Cu}_4\text{I}_4(4\text{-Me})_2$ (links) und $\text{Cu}_4\text{I}_4(6\text{-Me})_2$ (rechts), für die Sichtbarkeit wurden Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle vernachlässigt. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [83]. Copyright 2021 John Wiley & Sons.

Die Kristallstrukturen konnten mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie für $\text{Cu}_4\text{I}_4(4\text{-Me})_2$, $\text{Cu}_4\text{I}_4(6\text{-Me})_2$ und $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(6\text{-Me})_2$ bestimmt werden. Dabei zeichnen sich die Komplexe mit der 6-Me Gruppe durch eine C_i -Symmetrie aus, wohingegen diese für $\text{Cu}_4\text{I}_4(4\text{-Me})_2$ nur näherungsweise zutrifft. Wie in Abbildung 7.2 gezeigt, kann der Metall-Halogen Kern von $\text{Cu}_4\text{I}_4(4\text{-Me})_2$ als doppelt-überkappedes Oktaeder beschrieben werden, während es bei $\text{Cu}_4\text{I}_4(6\text{-Me})_2$ zu einer Verzerrung kommt. Dies zeigt bereits den Einfluss der Liganden auf die Struktur der Komplexe.

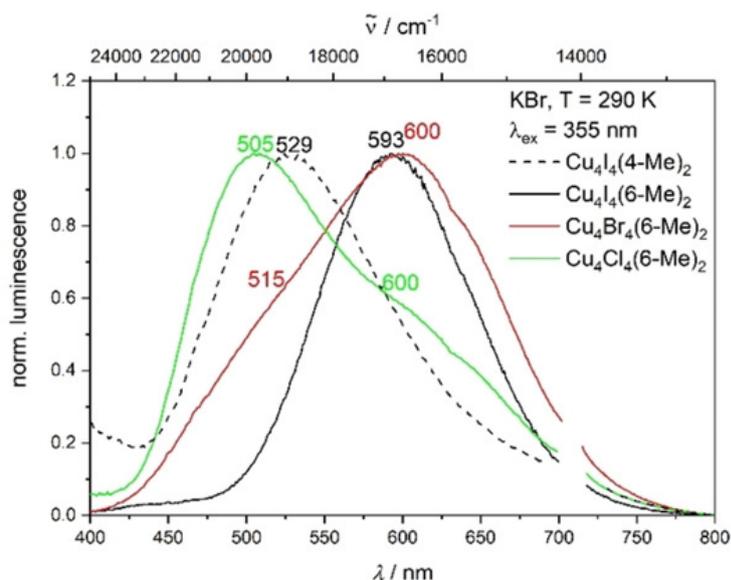


Abbildung 7.3: Emissionsspektrum von $\text{Cu}_4\text{I}_4(4\text{-Me})_2$, $\text{Cu}_4\text{I}_4(6\text{-Me})_2$, $\text{Cu}_4\text{Br}_4(6\text{-Me})_2$ und $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(6\text{-Me})_2$ mit einer Anregungswellenlänge (λ_{ext}) von 355 nm (KBr Pellet bei 290 K). Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [83]. Copyright 2021 John Wiley & Sons.

Kernpunkt i

Zunächst wurde der Einfluss der Liganden und Halogene auf das Emissionsspektrum untersucht, Abbildung 7.3. Hierbei ist eine paarweise Anordnung der Emissionsbanden zu beobachten. Die Hauptbanden von $\text{Cu}_4\text{I}_4(4\text{-Me})_2$ und $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(6\text{-Me})_2$ liegen bei 529 und 505 nm, wobei $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(6\text{-Me})_2$ eine breite Schulterbande bei 600 nm aufweist. Die Hauptbanden von $\text{Cu}_4\text{I}_4(6\text{-Me})_2$ und $\text{Cu}_4\text{Br}_4(6\text{-Me})_2$ liegen hingegen bei 593 und 600 nm, mit einer breiten Schulterbande von $\text{Cu}_4\text{Br}_4(6\text{-Me})_2$ bei 515 nm. Der Vergleich der Hauptbanden von $\text{Cu}_4\text{I}_4(4\text{-Me})_2$ (529 nm) und $\text{Cu}_4\text{I}_4(6\text{-Me})_2$ (593 nm) beschreibt den Effekt der Liganden, und somit der Stellung der Methyl-Gruppe, auf die Lumineszenz. Deshalb wäre zu erwarten für $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(6\text{-Me})_2$ ebenfalls die Hauptbande um 600 nm zu finden. Doch diese liegt bei 505 nm und lediglich die Schulterbande von $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(6\text{-Me})_2$ liegt bei 600 nm. $\text{Cu}_4\text{Br}_4(6\text{-Me})_2$ zeigt ein invertiertes Verhalten, die Hauptbande liegt bei 600 nm und die Schulterbande bei 515 nm. Die beschriebene paarweise Anordnung der Emissionsspektren stellt den ersten Kernpunkt für die quantenchemische Untersuchung dar. Das heißt, die Emissionswellenlängen der zu bestimmenden T_1 -Zustände muss die paarweise Anordnung wiedergeben. Die breiten Emissionsbanden mit Schultern, legen zudem die Vermutung nahe, dass es sich um duale Emission von zwei verschiedenen Zuständen handelt. Dabei würden $\text{Cu}_4\text{I}_4(4\text{-Me})_2$ und $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(6\text{-Me})_2$ bei Raumtemperatur von einem der Zustände abstrahlen, während $\text{Cu}_4\text{I}_4(6\text{-Me})_2$ und $\text{Cu}_4\text{Br}_4(6\text{-Me})_2$ vom zweiten Zustand abstrahlen.

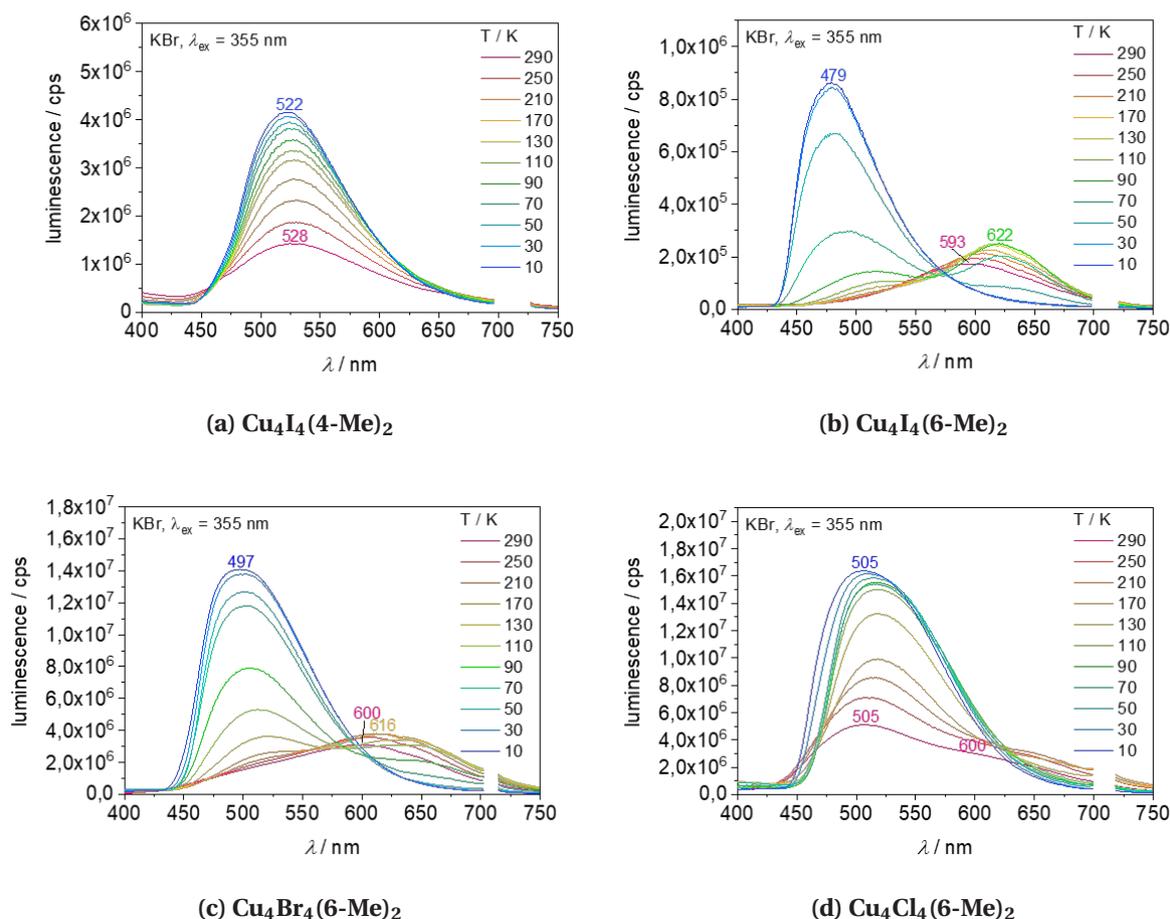


Abbildung 7.4: Temperaturabhängige Emissionsspektren von **Cu₄I₄(6-Me)₂**, **Cu₄Br₄(6-Me)₂** und **Cu₄Cl₄(6-Me)₂** im Bereich von 10 K bis 290 K (KBr Pellet und Anregungswellenlänge von 355 nm). Nachdruck (Adaption) mit Erlaubnis von Referenz [83]. Copyright 2021 John Wiley & Sons.

Kernpunkt ii

Um diese Vermutung weiter zu untersuchen, wurden temperaturabhängige Lumineszenzmessungen von 10 K bis 290 K durchgeführt, Abbildung 7.4. Für **Cu₄I₄(4-Me)₂** wurde keine Temperaturabhängigkeit des Emissionsspektrums festgestellt, lediglich eine Blauverschiebung um 6 nm (Abb. 7.4a). Allgemein ist für alle Komplexe ein Anstieg der Intensität bei sinkender Temperatur zu beobachten, dies kann durch das Ausbleiben von nicht strahlenden Prozessen erklärt werden. Für **Cu₄I₄(6-Me)₂** kommt es bis 90 K zu einer Rotverschiebung (Abb. 7.4b), welcher einer Verkürzung der Cu...Cu Bindung zugeschrieben wird.^[83] Bei weiterer Abkühlung verschiebt sich für **Cu₄I₄(6-Me)₂** das Emissionsmaximum von 622 zu 479 nm. Bei **Cu₄Br₄(6-Me)₂** erfolgt die Verschiebung von 616 zu 497 nm bereits bei 170 K (Abb. 7.4c). Während für **Cu₄Cl₄(6-Me)₂** mit sinkender Temperatur nur die Schulterbande bei 600 nm verschwindet. Somit hat die Stellung der Methylgruppe einen direkten Einfluss auf die Thermochromie. **Cu₄I₄(6-Me)₂**, **Cu₄Br₄(6-Me)₂** und **Cu₄Cl₄(6-Me)₂** zeigen

duale Emission und $\text{Cu}_4\text{I}_4(\mathbf{4-Me})_2$ nicht. Dies stellt den zweiten Kernpunkt dar. Interessanterweise sind in der Literatur ebenfalls oktaederähnliche Cu_4I_4 Komplexe^[83] beschrieben, die duale Phosphoreszenz zeigen und ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe in 4-Position für 2-(Phospholan-1-yl)pyridin Liganden aufweisen.

Kernpunkt iii

Mittels zeitkorrelierter Einzel-Photon-Detektion (*time-correlated single-photon counting*, TCSPC) konnten die Hoch- und Niedrigenergiebande als Phosphoreszenz charakterisiert werden.^[83] Zum Beispiel zeigt $\text{Cu}_4\text{I}_4(\mathbf{6-Me})_2$ (Abb. 7.4b) bei 70 K eine vergleichbare Intensität für beide Banden, wodurch die Bestimmung der Emissionslebenszeiten für beide Banden möglich war. Im Bereich der Hochenergiebande wurde eine Lebenszeit von 12,7 μs gemessen und 56 μs für die Niedrigenergiebande. Dies bestätigt die Annahme, dass es sich um duale Phosphoreszenz von zwei verschiedenen elektronisch angeregten Zuständen handelt. Weiterhin muss es zwischen den beiden Zuständen eine Energiebarriere geben, welche abhängig von der Temperatur überwunden werden kann oder nicht. Die Reihenfolge dieser Energiebarrieren konnte ebenfalls bestimmt werden. Wie in Abbildung 7.4 zu sehen, verschwindet bei 210 K zunächst die Schulterbande von $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\mathbf{6-Me})_2$ um 600 nm, gefolgt von $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\mathbf{6-Me})_2$ dessen Hauptbande bei 110 K verschwindet und schließlich auch die Hauptbande von $\text{Cu}_4\text{I}_4(\mathbf{6-Me})_2$ bei 70 K. Daraus folgt, dass die Energiebarrieren zwischen den zwei elektronisch angeregten Zuständen dem Trend $\text{Cu}_4\text{I}_4(\mathbf{6-Me})_2 < \text{Cu}_4\text{Br}_4(\mathbf{6-Me})_2 < \text{Cu}_4\text{Cl}_4(\mathbf{6-Me})_2$ folgen. Dies stellt den dritten Kernpunkt dar.

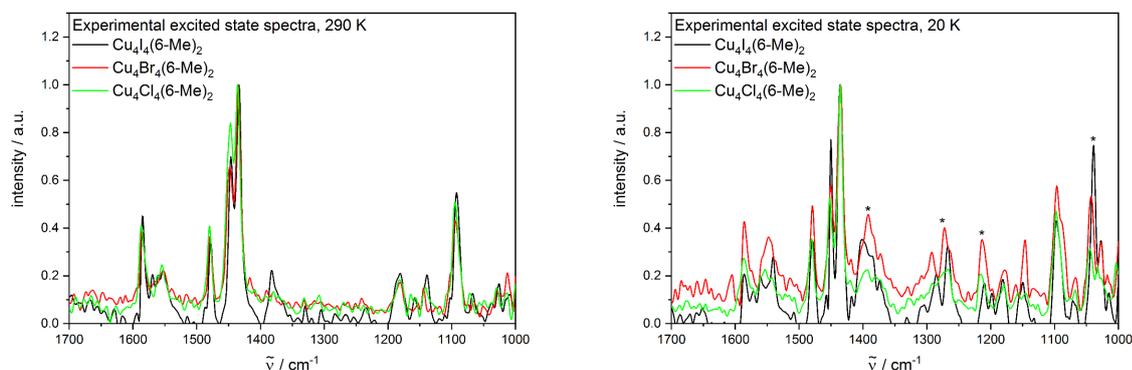


Abbildung 7.5: Experimentelle IR Spektren der angeregten Zustände von $\text{Cu}_4\text{I}_4(\mathbf{6-Me})_2$, $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\mathbf{6-Me})_2$ und $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\mathbf{6-Me})_2$ bei 290 K (links) und 20 K (rechts) als Summe des Step-Scan Differenzspektrums mit 3% des Grundzustandsspektrums für $\text{Cu}_4\text{I}_4(\mathbf{6-Me})_2$ und $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\mathbf{6-Me})_2$, sowie 1% für $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\mathbf{6-Me})_2$. Nachdruck (Adaption) mit Erlaubnis von Referenz [83]. Copyright 2021 John Wiley & Sons.

Kernpunkt iv

Dass es sich bei den zwei emittierenden Zuständen um zwei angeregte Zustände mit unterschiedlichem Anregungscharakter handelt, konnte zusätzlich durch temperaturabhängige Step-Scan FTIR Spektroskopie bestätigt werden (Abb. 7.5). Hierbei zeigt sich vor allem im Bereich von 1000 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} ein deutlicher Unterschied in den Spektren der angeregten Zustände. Die entsprechenden Banden sind mit einem Sternchen markiert, siehe Abbildung 7.5. Wie im Abschnitt zur Strukturaufklärung für die Cu^I und Ag^I Komplexe (Abschn. 6.3.2) gezeigt wurde, resultieren diese Banden aus dem Charakter der niedrigsten Anregung des angeregten Zustands. Dies stellt den vierten und letzten Kernpunkt dar.

Zusammengefasst ergeben sich die folgenden Kernpunkte, welche als Ausgangspunkt für die quantenchemische Charakterisierung der angeregten Zustände dienen:

- i. Anordnung der Emissionsbanden in zwei Paaren von **Cu₄I₄(4-Me)₂** und **Cu₄Cl₄(6-Me)₂**, sowie **Cu₄I₄(6-Me)₂** und **Cu₄Br₄(6-Me)₂**;
- ii. Ligand mit 6-Me Gruppe ermöglicht duale Phosphoreszenz;
- iii. Energiebarriere zwischen den beiden angeregten Zuständen folgt dem Trend **Cu₄I₄(6-Me)₂ < Cu₄Br₄(6-Me)₂ < Cu₄Cl₄(6-Me)₂**;
- iv. emittierende Zustände besitzen einen unterschiedlichen Anregungscharakter.

7.3 Arbeitshypothesen

In diesem Abschnitt werden zwei Arbeitshypothesen vorgestellt, bei deren Ausarbeitung nur Teile der vorher beschriebenen experimentellen Ergebnisse vorlagen. Die Arbeitshypothesen werden der Vollständigkeit halber kurz beschrieben und diskutiert, da sie einen wesentlichen Teil zum Verständnis der vierkernigen Cu^I Komplexe beigetragen haben. Die quantenchemischen Untersuchungen wurden zeitgleich mit Patrick Di Martino-Fumo, aus der Arbeitsgruppe von Prof. Markus Gerhards[†] (TUK), durchgeführt. Für die Strukturoptimierungen der Grundzustände und angeregten Zustände, sowie für die Berechnung der IR Spektren dieser, verwendete er B3LYP-D3(BJ) mit der def2-TZVP Basis (für alle Atome). Weitere Details zu diesen Rechnungen können Referenz [83] entnommen werden. In der vorliegenden Arbeit wurden die bereitgestellten B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP Strukturen genutzt, um mit CAM-B3LYP/TZVP eigene Strukturoptimierungen der angeregten Zustände durchzuführen. Die Herausforderung bestand darin, den Grund für die Thermochromie zu bestimmen.

Ausnutzung der C_i -Symmetrie

Ausgehend von der C_i -Symmetrie der Kristallstruktur für $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{6-Me})_2$, siehe Abbildung 7.2, wurde eine Hypothese aufgestellt. Der Einfluss der 6-Me Gruppe auf den C_i -symmetrischen T_1 -Zustand in A_g und A_u sei für die duale Phosphoreszenz verantwortlich. Dafür wurde der C_i -symmetrische T_1 -Zustand von $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{6-Me})_2$ mit uneingeschränkter (*unrestricted*) DFT (UDFT) und CAM-B3LYP/TZVP in einer Triplett Besetzung in A_g und A_u optimiert. Um imaginäre Frequenzen zu eliminieren wurde in C_1 nachoptimiert. Die zwei erhaltenen Strukturen wiesen keine imaginären Frequenzen mehr auf. Die Energiedifferenz der beiden Zustände lag bei unter 1 kJ/mol und beide Zustände zeigten eine Emissionswellenlänge von 622 nm (CD-evGW(10)-cBSE/CAM-B3LYP/TZVP) mit dem gleichen M/XLCT Charakter. Für einen der beiden Zustände ist dieser in Abbildung 7.6 dargestellt. Das alles zeigt, dass Kernpunkt i i (Abschn. 7.2) damit nicht erklärt werden kann. Denn der Einfluss der 6-Me Gruppe auf den C_i -symmetrischen T_1 -Zustand ist zu klein. Zu diesem Zeitpunkt berichtete Patrick Di Martino-Fumo, neben dem C_i -symmetrischen Grundzustand eine weitere Grundzustandsstruktur bestimmt zu haben. Diese zeichnete sich durch eine tetraedrische verzerrte Anordnung der Cu^I Atome aus, anstelle der planaren Anordnung im C_i -symmetrischen Grundzustand.

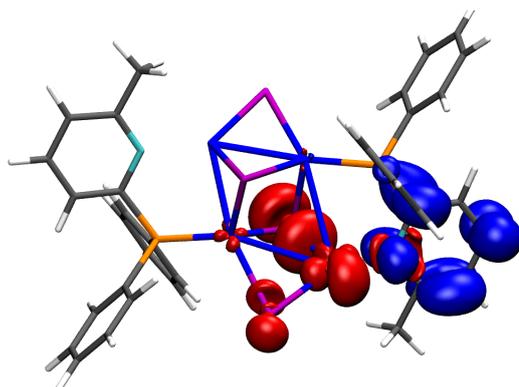


Abbildung 7.6: Nicht-relaxierte Differenzdichte der niedrigsten Anregung von $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{6-Me})_2$ am C_i -symmetrischen T_1 -Zustand (Isowert = $\pm 0,002 a_0^{-3}$, rot entspricht einem Verlust an Dichte und blau einem Zuwachs (CAM-B3LYP/TZVP).

Planare und tetraedrisch verzerrte Anordnung der Cu^I Atome

Kernpunkt iv (Abschn. 7.2) sagt aus, dass die angeregten Zustände einen unterschiedlichen Charakter für die Anregung aufweisen. Dies anhand der planaren (Abb. 7.2) und tetraedrisch verzerrten (Abb. 7.7) Anordnung zu erklären, stellte eine neue Hypothese dar. Die gesuchten angeregten Triplett-Zustände hätten aufgrund ihrer unterschiedlichen Anordnung der Cu^I Atome auch einen unterschiedlichen Anregungscharakter. Strukturoptimierungen mit TDDFT-CAM-B3LYP/TZVP für die angeregten Triplett-Zustände ergaben, dass der tetraedrisch verzerrte T_1 -Zustand energetisch günstiger ist mit 30,9; 7,9 und 11,1 kJ/mol für

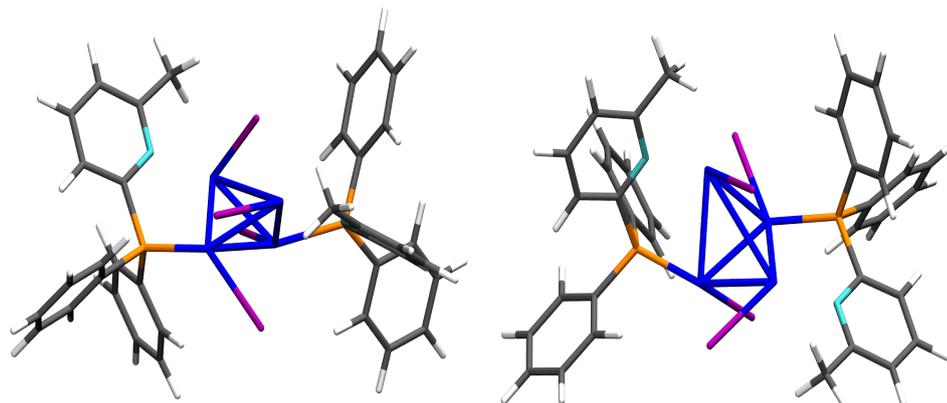


Abbildung 7.7: Der S_0 -Zustand von $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{6-Me})_2$ mit tetraedrisch verzerrter Anordnung der Cu^{I} Atome in der Seiten- (links) und Draufsicht (rechts), für eine bessere Sichtbarkeit wurden die Iod Atome nur mit einem Cu^{I} Atom verbunden (CAM-B3LYP/TZVP).

$\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{4-Me})_2$, $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{6-Me})_2$ und $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{6-Me})_2$, siehe Tabelle 7.1. Der tetraedrisch verzerrte T_1 -Zustand von $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{6-Me})_2$ konnte aufgrund von Triplett-Instabilitäten^[22] bei der Optimierung mit CAM-B3LYP/TZVP nicht bestimmt werden. Der T_1 -Zustand mit tetraedrisch verzerrter Anordnung zeigte zudem den gleichen M/XLCT wie der T_1 -Zustand mit planarer Anordnung. Daher kann Kernpunkt *iv* nicht mit den zwei verschiedenen Anordnungen der Cu^{I} Atome erklärt werden. Im nächsten Abschnitt werden die Charakter der Anregungen genauer diskutiert.

Die paarweise Anordnung der Emissionsbanden (Kernpunkt *i*, Abschn. 7.2) kann ebenfalls nicht erklärt werden. Denn bei 290 K ist eine Emission vom energetisch niedrigsten Zustand zu erwarten, dies entspricht einer Emissionswellenlänge von 663 nm für $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{6-Me})_2$ und 688 nm für $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{6-Me})_2$ vom verzerrt tetraedrischen T_1 -Zustand. Dies würde eine Rotverschiebung bei der Substitution von Br durch Cl bedeuten. Im Experiment wurde jedoch eine deutliche Blauverschiebung der Hauptbande von 600 zu 505 nm beobachtet (Abb. 7.3). Zudem wäre zum Beispiel für $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{6-Me})_2$ keine klare Separation der Banden zu erwarten, da beide Anordnungen im T_1 -Zustand eine Emissionswellenlänge von etwa 690 nm zeigen (Tab. 7.1).

An diesem Punkt wurde von Patrick Di Martino-Fumo ein weiterer tetraedrisch verzerrter T_1 -Zustand beschrieben. Dieser konnte ausgehend von einer UDFT optimierten Triplett-Struktur mit TDDFT gefunden werden. Damit ergaben sich zwei Fragen. Wie viele dieser tetraedrisch verzerrten Anordnungen im T_1 -Zustand gibt es und wie ließe sich ein eindeutiger Vergleich der Zustände untereinander gewährleisten?

Tabelle 7.1: Energiedifferenz der planaren und tetraedrisch verzerrten Anordnung der Cu^I Atome im T₁-Zustand (ΔE) und Emissionswellenlänge (λ_{em}) der niedrigsten Triplett-Anregung (CAM-B3LYP/def2TZVP).

	ΔE / kJ/mol	λ_{em} / nm	
		verz. tetra.	planar
Cu₄I₄(4-Me)₂	30,9	634	548
Cu₄I₄(6-Me)₂	–	–	622
Cu₄Br₄(6-Me)₂	7,9	663	625
Cu₄Cl₄(6-Me)₂	11,1	688	694

7.4 Schmetterlingsmotiv

Die bisher beschriebenen Arbeitshypothesen konnten die vier Kernpunkte der experimentellen Befunde (Abschn. 7.2) nicht erklären. An dieser Stelle wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Paradigmenwechsel vorgeschlagen. Anstatt das Strukturmotiv des verzerrten Tetraeders zu nutzen, um die Anordnung der Cu^I Atome im T₁-Zustand zu beschreiben, ließe sich auch das Schmetterlingsmotiv verwenden. Mit dem Schmetterlingsmotiv konnten die verschiedenen T₁-Zustände als offene und geschlossene Schmetterlingsstrukturen klassifiziert werden. Sie unterscheiden sich dabei in dem Cu₂–Cu₁–Cu_{1'}–Cu_{2'} Torsionswinkel ($\alpha_{Cu}(2-1-1'-2')$, im Text α_{Cu}) und den d(Cu₂...Cu_{2'}) Abständen, siehe Abbildung 7.8. Bei den Optimierungen von den verschiedenen T₁-Zuständen mit CAM-B3LYP/TZVP kam es erneut zu Triplett-Instabilitäten, weshalb für alle folgenden Untersuchungen auf die B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP optimierten Strukturen und deren berechneten IR-Spektren von Patrick Di Martino-Fumo zurückgegriffen wird. Weitere Details zu diesen Rechnungen können in Referenz [83] gefunden werden. Damit die selbe Methodik für die Berechnung der Anregungsenergien wie für die Strukturoptimierungen genutzt wird, wurde in dieser Arbeit die Methodik für TDDFT, von CAM-B3LYP/TZVP zu B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP geändert. Im Folgenden werden zuerst die S₀-Zustände mit Hilfe des Schmetterlingsmotivs charakterisiert, gefolgt von den angeregten Zuständen und deren optischen Eigenschaften.

7.4.1 Singulett Grundzustand

Alle Strukturen mit $\alpha_{Cu} > 75^\circ$ und d(Cu₂...Cu_{2'}) > 300 pm werden als offener Schmetterling bezeichnet, während Strukturen mit $\alpha_{Cu} < 75^\circ$ und d(Cu₂...Cu_{2'}) < 280 pm als geschlossener Schmetterling gelten. In Tabelle 7.2 ist der S₀-Zustand von **Cu₄I₄(4-Me)₂** somit als geschlossener Schmetterling klassifiziert, während die S₀-Zustände von **Cu₄I₄(6-Me)₂**, **Cu₄Br₄(6-Me)₂**

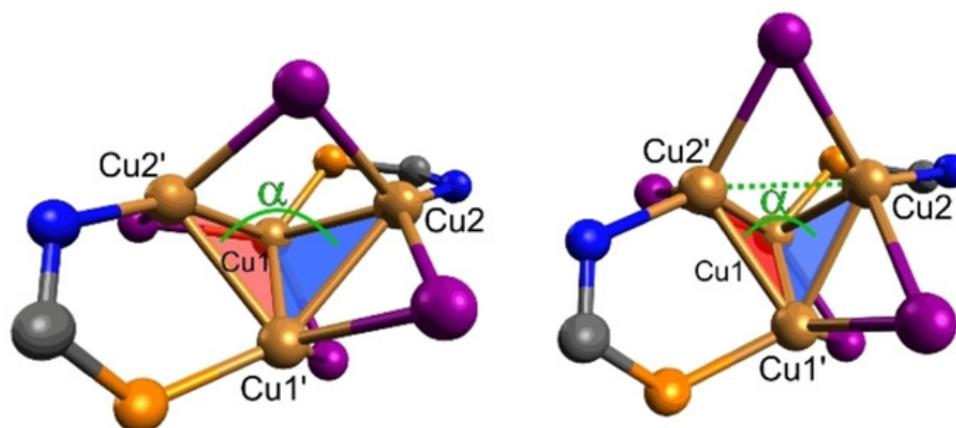


Abbildung 7.8: Offener (links) und geschlossener (rechts) Schmetterling für den T_1 -Zustand von $\text{Cu}_4\text{I}_4(\mathbf{6-Me})_2$, für den geschlossenen Schmetterling sind der $\text{Cu}_2\text{-Cu}_1\text{-Cu}_1'\text{-Cu}_2'$ Torsionswinkel (α_{Cu}) und $d(\text{Cu}_2\cdots\text{Cu}_2')$ verringert (B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP). Im Unterschied zu den anderen Abbildungen ist Cu braun und N dunkelblau dargestellt. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [83]. Copyright 2021 John Wiley & Sons.

und $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\mathbf{6-Me})_2$ einen offenen Schmetterling aufweisen. Anhand von Tab. 7.2 werden zudem die Auswirkungen des Halogenaustauschs sichtbar. Sowohl α_{Cu} als auch $d(\text{Cu}_2\cdots\text{Cu}_2')$ nehmen mit der Größe des Halogens zu.

Der S_0 -Zustand mit Schmetterlingsmotiv ist um 5,1; 11,5; 20,4 und 27,5 kJ/mol energetisch günstiger als der C_i -symmetrische S_0 -Zustand für $\text{Cu}_4\text{I}_4(\mathbf{4-Me})_2$, $\text{Cu}_4\text{I}_4(\mathbf{6-Me})_2$, $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\mathbf{6-Me})_2$ und $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\mathbf{6-Me})_2$. Dennoch kann nicht geklärt werden, welches Konformer bei Raumtemperatur bevorzugt vorliegt. Die berechneten UV/Vis Spektren für die S_0 -Zustände mit Schmetterlingsmotiv (Abb. 7.9c) und die C_i -symmetrischen S_0 -Zustände (Abb. 7.9d) zeigen beide Banden um 265 und 300 nm, und verschwinden bei etwa 400 nm. Anhand des Vergleichs mit dem experimentellen UV/Vis Spektrum (Abb. 7.9a) kann nicht bestimmt werden, welches Konformer bevorzugt vorliegt, da beide Konformere das experimentelle Spektrum hinreichend beschreiben. Auch ein Vergleich der berechneten IR Spektren mit dem experimentellen lässt keine Aussage zu, da beide Konformere das experimentelle Spektrum wiedergeben (Abb. 7.9b). Die IR Spektren der anderen Komplexe sind in Referenz [83] zu finden.

Zusammenfassend lässt sich keine Aussage darüber treffen, welches der beiden Konformere, C_i -symmetrisch oder Schmetterling, im Grundzustand bevorzugt vorliegt. Es sei nochmals angemerkt, dass im S_0 -Zustand nur $\text{Cu}_4\text{I}_4(\mathbf{4-Me})_2$ das Motiv des geschlossenen Schmetterlings aufweist und $\text{Cu}_4\text{I}_4(\mathbf{6-Me})_2$, $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\mathbf{6-Me})_2$ und $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\mathbf{6-Me})_2$ das Motiv des offenen Schmetterlings aufweisen.

Tabelle 7.2: Der $\text{Cu}_2\text{-Cu}_1\text{-Cu}_1'\text{-Cu}_2'$ Torsionswinkel ($\alpha_{\text{Cu}(2-1-1'-2')}$), sowie die Abstände zwischen den einzelnen Cu Atomen ($d(\text{M}\cdots\text{M})$) für die offenen und geschlossenen Schmetterlingsstrukturen (B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP).

Parameter	Komplex	S_0		T_1		S_1	
		offen	geschl.	offen	geschl.	offen	geschl.
$\alpha_{\text{Cu}(2-1-1'-2')} / ^\circ$	$\text{Cu}_4\text{I}_4(4\text{-Me})_2$	–	69	–	68	–	65
	$\text{Cu}_4\text{I}_4(6\text{-Me})_2$	103	–	98	70	100	70
	$\text{Cu}_4\text{Br}_4(6\text{-Me})_2$	81	–	93	69	95	69
	$\text{Cu}_4\text{Cl}_4(6\text{-Me})_2$	76	–	82	70	91	68
$d(\text{Cu}_2\cdots\text{Cu}_2') / \text{pm}$	$\text{Cu}_4\text{I}_4(4\text{-Me})_2$	–	279	–	257	–	255
	$\text{Cu}_4\text{I}_4(6\text{-Me})_2$	370	–	364	264	367	263
	$\text{Cu}_4\text{Br}_4(6\text{-Me})_2$	329	–	364	263	363	262
	$\text{Cu}_4\text{Cl}_4(6\text{-Me})_2$	317	–	366	263	361	263
$d(\text{Cu}_1\cdots\text{Cu}_1') / \text{pm}$	$\text{Cu}_4\text{I}_4(4\text{-Me})_2$	–	284	–	257	–	256
	$\text{Cu}_4\text{I}_4(6\text{-Me})_2$	284	–	285	250	285	251
	$\text{Cu}_4\text{Br}_4(6\text{-Me})_2$	277	–	282	251	284	252
	$\text{Cu}_4\text{Cl}_4(6\text{-Me})_2$	276	–	285	258	288	256

7.4.2 Angeregte Zustände

Um die Thermochromie in Form von dualer Phosphoreszenz zu verstehen, ist die Bestimmung der emittierenden Triplett Zustände notwendig. Die gefundenen T_1 -Zustände konnten auch als offener und geschlossener Schmetterling beschrieben werden (Tab. 7.2). Hervorzuheben ist dabei, dass für **$\text{Cu}_4\text{I}_4(4\text{-Me})_2$** der T_1 -Zustand nur als geschlossener Schmetterling gefunden wurde. Dieser zeigt im Vergleich zum S_0 -Zustand eine Verkürzung des $d(\text{Cu}_2\cdots\text{Cu}_2')$ Abstands von 279 zu 257 pm und auch $d(\text{Cu}_1\cdots\text{Cu}_1')$ weist eine Verkürzung von 284 zu 257 pm auf. Dabei bleibt α_{Cu} mit einer Änderung von lediglich 1° nahezu unverändert (Tabelle 7.2). Im Gegensatz dazu konnte für **$\text{Cu}_4\text{I}_4(6\text{-Me})_2$** , **$\text{Cu}_4\text{Br}_4(6\text{-Me})_2$** und **$\text{Cu}_4\text{Cl}_4(6\text{-Me})_2$** sowohl ein T_1 -Zustand als offener, sowie als geschlossener Schmetterling bestimmt werden. Auffällig hierbei ist, dass unabhängig vom Halogen α_{Cu} und die Metallabstände sehr eng beieinander liegen. Einzige Ausnahme bildet α_{Cu} für den offenen T_1 -Zustand mit 98; 93 und 82° (Tab. 7.2). Doch für den geschlossenen T_1 -Zustand liegt α_{Cu} für alle drei Komplexe wieder bei 69 bzw. 70° . Insgesamt weist der geschlossene Schmetterling kürzere $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ Abstände auf, mit knapp 100 pm für $d(\text{Cu}_2\cdots\text{Cu}_2')$ und etwa 30 pm für $d(\text{Cu}_1\cdots\text{Cu}_1')$. Kernpunkt i i (Abschn. 7.2) ließe sich damit erklären, denn nur die Komplexe mit 6-Me Gruppe weisen sowohl den offenen als auch den geschlossenen Schmetterling auf, doch **$\text{Cu}_4\text{I}_4(4\text{-Me})_2$** mit 4-Me Gruppe nicht.

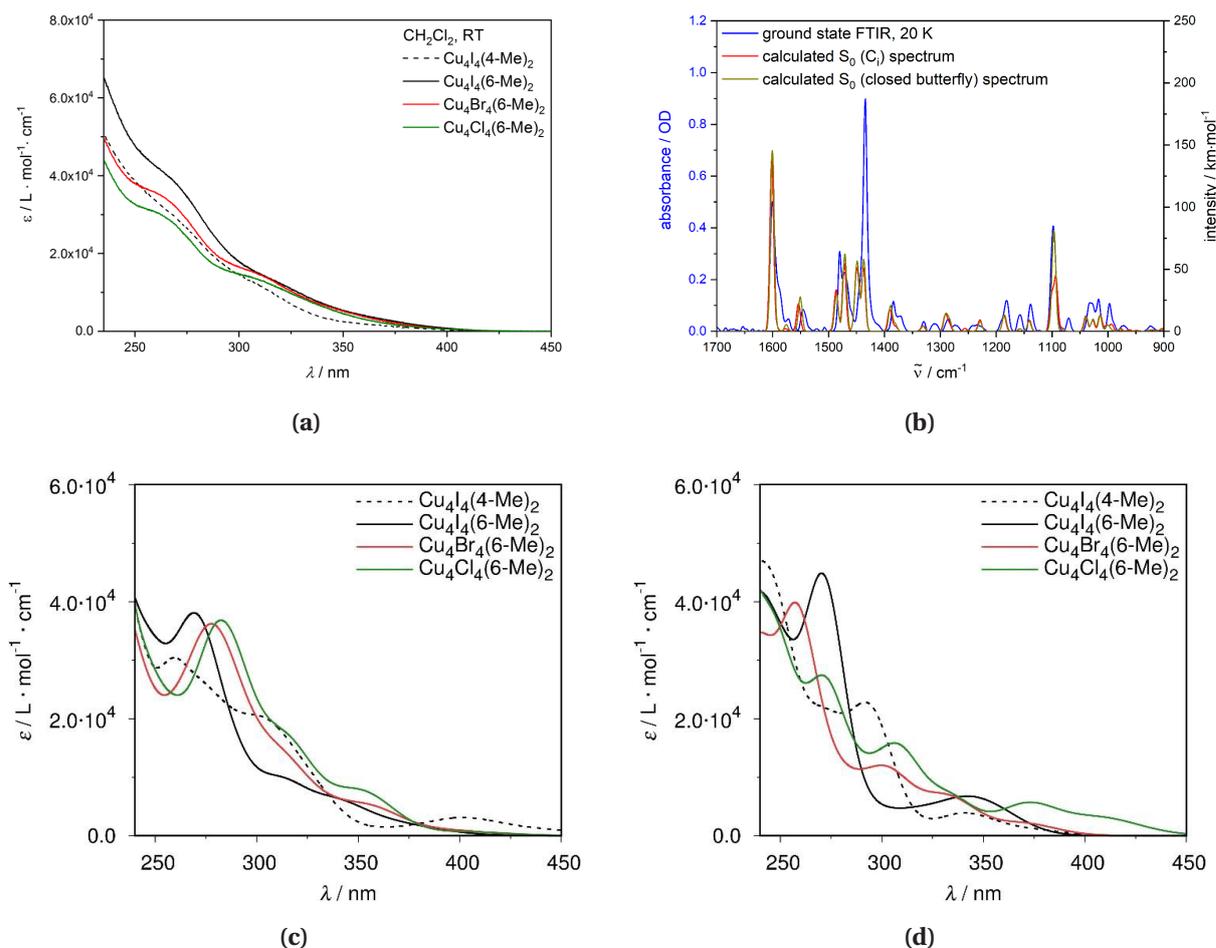


Abbildung 7.9: (a) Experimentelles UV/Vis Spektrum in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur von **Cu₄I₄(4-Me)₂**, **Cu₄I₄(6-Me)₂**, **Cu₄Br₄(6-Me)₂** und **Cu₄Cl₄(6-Me)₂**. (b) Experimentelles IR Spektrum von **Cu₄I₄(4-Me)₂** (KBr Pellet, 20 K) im Vergleich zum B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP berechneten IR Spektrum für den S_0 -Zustand mit C_i -symmetrischer und geschlossener Schmetterlings (*closed butterfly*) Struktur, skaliert mit 0,975 und Gaußverbreiterung (fwhm = 8 cm⁻¹; berechnet von Patrick Di Martino-Fumo). (c) Berechnete UV/Vis Spektren der S_0 -Zustände mit Schmetterlingsmotiv (evGW-cBSE/CAM-B3LYP/TZVP). (d) Berechnete UV/Vis Spektren der C_i -symmetrischen S_0 -Zustände (evGW-cBSE/CAM-B3LYP/TZVP). Nachdruck (Adaption) mit Erlaubnis von Referenz [83]. Copyright 2021 John Wiley & Sons.

Für alle vier Komplexe wurden auch S_1 -Zustände mit einer offenen und geschlossenen Schmetterlingsstruktur gefunden, siehe Tabelle 7.2, und alle bisher diskutierten Erkenntnisse über die T_1 -Zustände treffen auch auf die S_1 -Zustände zu. Da es sich um duale Phosphoreszenz handelt, werden die S_1 -Zustände im Folgenden nicht weiter besprochen.

Optische Eigenschaften

Neben den strukturellen Unterschieden, zwischen den offenen und geschlossenen T_1 -Zuständen, zeigen diese auch einen unterschiedlichen Charakter für die niedrigste Anregung. Während für den offenen Schmetterling ein M/XLCT Charakter vorherrscht, siehe

Abbildung 7.10 linke Spalte, zeigt der geschlossene Schmetterling einen CC Charakter, siehe Abbildung 7.10 rechte Spalte. Dies stimmt mit Kernpunkt iv (Abschn. 7.2) überein. Es sei angemerkt, dass der in Abschnitt 7.3 diskutierte T_1 -Zustand mit tetraedrisch verzerrter Anordnung der Cu^I Atome im Schmetterlingsmotiv dem T_1 -Zustand mit offener Schmetterlingsstruktur entspricht. Somit wird ersichtlich, wie in Abschnitt 7.3 diskutiert, dass die T_1 -Zustände mit tetraedrisch verzerrter (Abb. 7.10 linke Spalte) und planarer (Abb. 7.6) Anordnung beide M/XLCT Charakter aufweisen.

Anhand der berechneten Emissionswellenlängen (Abb. 7.10), welche im Vergleich zum Experiment rotverschoben sind, ist eine starke Blauverschiebung vom geschlossenen zum offenen Schmetterling für $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{6-Me})_2$, $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{6-Me})_2$ und $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{6-Me})_2$ zu beobachten. Für $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{6-Me})_2$ um 138 nm (903 nm–765 nm), für $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{6-Me})_2$ um 156 nm (866 nm–710 nm) und für $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{6-Me})_2$ um 81 nm (796 nm – 715 nm). Hinzu kommt, dass der geschlossene Schmetterling für $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{6-Me})_2$ um 22,3 kJ/mol energetisch günstiger ist, wie auch für $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{6-Me})_2$ mit 9,3 kJ/mol, während für $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{6-Me})_2$ der offene Schmetterling um 2,6 kJ/mol stabiler ist, siehe Tabelle 7.3. Unter Berücksichtigung der gefundenen Blauverschiebung und Energieunterschiede lässt sich folgende Hypothese aufstellen. $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{6-Me})_2$ und $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{6-Me})_2$ strahlen bei Raumtemperatur vom geschlossenen Schmetterling ab, wohingegen $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{6-Me})_2$ blauverschoben vom offenen Schmetterling abstrahlt. Damit ließe sich Kernpunkt i (Abschn. 7.2), die paarweise Anordnung im Emissionsspektrum, teilweise erklären. Im experimentellen Emissionsspektrum (Abb. 7.3) zeigen $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{6-Me})_2$ und $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{6-Me})_2$ die Hauptbande bei etwa 600 nm und für $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{6-Me})_2$ liegt die Hauptbande blauverschoben bei 505 nm. Dies entspricht der Emission vom jeweils energetisch niedrigsten Schmetterlingsmotiv im T_1 -Zustand. Die Schulterbande von $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{6-Me})_2$ bei 515 nm (blauverschoben zur Hauptbande) wäre folglich der Emission vom energetisch höher liegenden offenen Schmetterling zuzuschreiben und die Schulterbande von $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{6-Me})_2$ bei 600 nm (rotverschoben zur Hauptbande) dementsprechend einer Emission vom geschlossenen Schmetterling. Einzig die Hauptbande von $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{4-Me})_2$, welcher vom geschlossenen Schmetterling abstrahlen würde, kann nicht erklärt werden. Denn $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{4-Me})_2$ würde demnach, wie $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{6-Me})_2$ und $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{6-Me})_2$, rotverschoben zu $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{6-Me})_2$ abstrahlen.

Die Zuordnung der dualen Phosphoreszenz zu einem M/XLCT Zustand, der blauverschoben zu einem CC Zustand liegt, deckt sich mit Untersuchungen zu kubanförmigen vierkernigen Cu^I Komplexen.^[85,86] Für ebenfalls oktaederähnliche vierkernigen Cu^I Komplexe^[93] wurden hingegen zwei C_i -symmetrische Triplett-Zustände mit M/XLCT Charakter beschrieben.^[94] Diese Zuweisung kann wie bereits diskutiert (Kernpunkt iv, Abschn. 7.2), für die hier untersuchten Komplexe ausgeschlossen werden.

offener Schmetterling

geschlossener Schmetterling

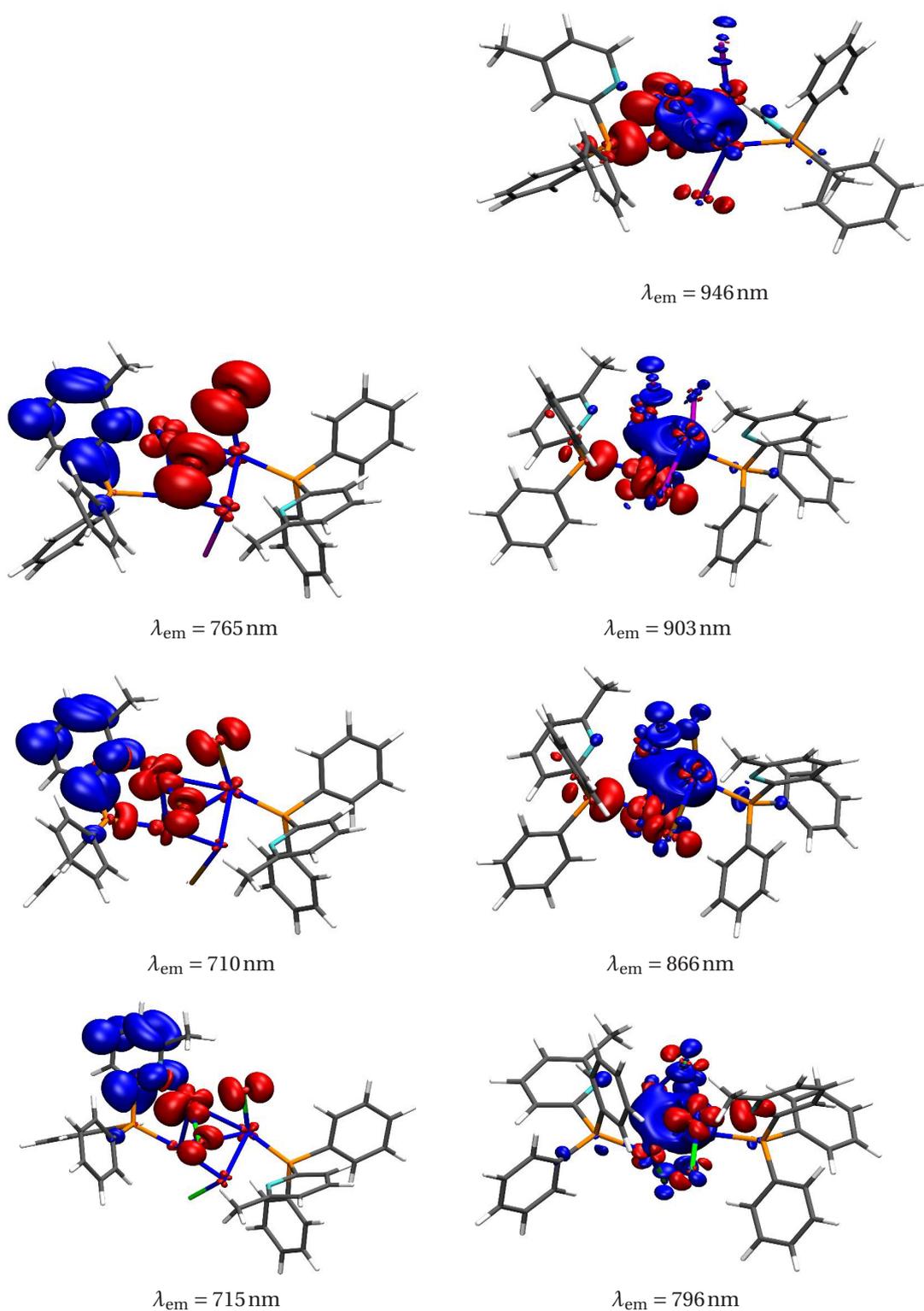


Abbildung 7.10: Nicht-relaxierte Differenzdichte der niedrigsten Anregung mit Emissionswellenlänge (λ_{em}) für die T_1 -Zustände mit offener (links) und geschlossener (rechts) Schmetterlingsstruktur für $\text{Cu}_4\text{I}_4(4\text{-Me})_2$, $\text{Cu}_4\text{I}_4(6\text{-Me})_2$, $\text{Cu}_4\text{Br}_4(6\text{-Me})_2$ und $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(6\text{-Me})_2$ (von oben nach unten) mit einem Isowert = $\pm 0,002 a_0^{-3}$, rot entspricht einem Verlust an Dichte und blau einem Zuwachs (B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP). Nachdruck (Adaption) mit Erlaubnis von Referenz [83]. Copyright 2021 John Wiley & Sons.

Die beschriebene Hypothese setzt voraus, dass die Energiebarriere zwischen dem offenen und geschlossenen T_1 -Zustand bei Raumtemperatur für $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{6-Me})_2$ zu groß ist, um vollständig überwunden zu werden, während es für $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{6-Me})_2$ und $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{6-Me})_2$ möglich ist. Experimentell wurde dieser Trend ($\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{6-Me})_2 < \text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{6-Me})_2 < \text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{6-Me})_2$) für die Energiebarriere beobachtet (Kernpunkt iii, Abschn. 7.2). Um diesen Sachverhalt auch mit quantenchemischen Rechnungen zu untersuchen, wurde für $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{6-Me})_2$, $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{6-Me})_2$ und $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{6-Me})_2$ der Reaktionspfad zwischen dem offenen und geschlossenen T_1 -Zustand mit der *woelfling* Methode von TURBOMOLE bestimmt. Dabei wurde die gleiche Vorgehensweise wie in Abschnitt 6.3.2 benutzt. Um Richtwerte für die Energiebarrieren zu erhalten, wurde die Differenz der elektronischen Energien des offenen T_1 -Zustands und des angeregten Triplett-Zustands mit höchster Energie entlang des Pfades berechnet. Die erhaltenen Energiebarrieren (Tab. 7.3) bestätigen den experimentellen Trend. Der Richtwert für die Energiebarriere im Fall von $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{6-Me})_2$ liegt bei 25,6 kJ/mol, für $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{6-Me})_2$ bei 28,7 kJ/mol und für $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{6-Me})_2$ bei 55,7 kJ/mol. Dies ist im Einklang mit dem Bell-Evans-Polanyi Prinzip,^[95,96] welches aussagt, dass bei einem Satz gleicher Reaktionen, diejenige mit dem geringsten Energieunterschied zwischen Start- und Endpunkt, die höchste Energiebarriere zwischen den Punkten aufweist. Entlang des Pfades vom offenen zum geschlossenen Schmetterling nimmt der Anteil an CC Charakter der niedrigsten Anregung zu, was in Abbildung 7.11, zusätzlich zu den Richtwerten der Energiebarrieren dargestellt ist. Es sei angemerkt, dass die in Abbildung 7.11 angegebenen Energiedifferenzen zwischen dem offenen und geschlossenen Schmetterling von denen in Tabelle 7.3 abweichen, da letztere um die Nullpunktsschwingungsenergie korrigiert wurden. Bei weiterer Betrachtung von Abbildung 7.11 fällt außerdem auf, dass $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{6-Me})_2$ die früheste Struktur höchster Energie entlang des Reaktionspfades aufweist, gefolgt von $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{6-Me})_2$ und schließlich $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{6-Me})_2$. Dies folgt dem Hammond Postulat,^[97] nachdem ein früher Übergangszustand in einer Reaktion für einen großen Energiegewinn steht. Das heißt, dass $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{6-Me})_2$ mit dem größten Energieunterschied von 22,3 kJ/mol zwischen dem offenen und geschlossenen Schmetterling den frühesten Übergangszustand zeigt, gefolgt von $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{6-Me})_2$ und $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{6-Me})_2$.

Die experimentell beobachteten strukturellen Änderungen zwischen den angeregten Zuständen (Abb. 7.5), welche an der Thermochromie beteiligt sind, konnten mit Hilfe der offenen und geschlossenen Schmetterlingsstruktur für die T_1 -Zustände ebenfalls erklärt werden. Der geschlossene Schmetterling spiegelt den experimentell beobachteten angeregten Zustand bei 290 K wider, wohingegen der offene Schmetterling den angeregten Zustand bei 20 K wiedergibt, was am Beispiel von $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{6-Me})_2$ in Abbildung 7.12 gezeigt ist. Dies begründet sich vor allem auf das Fehlen der intensiven Banden zwischen 1000 und 1400 cm^{-1} . Diese fehlen

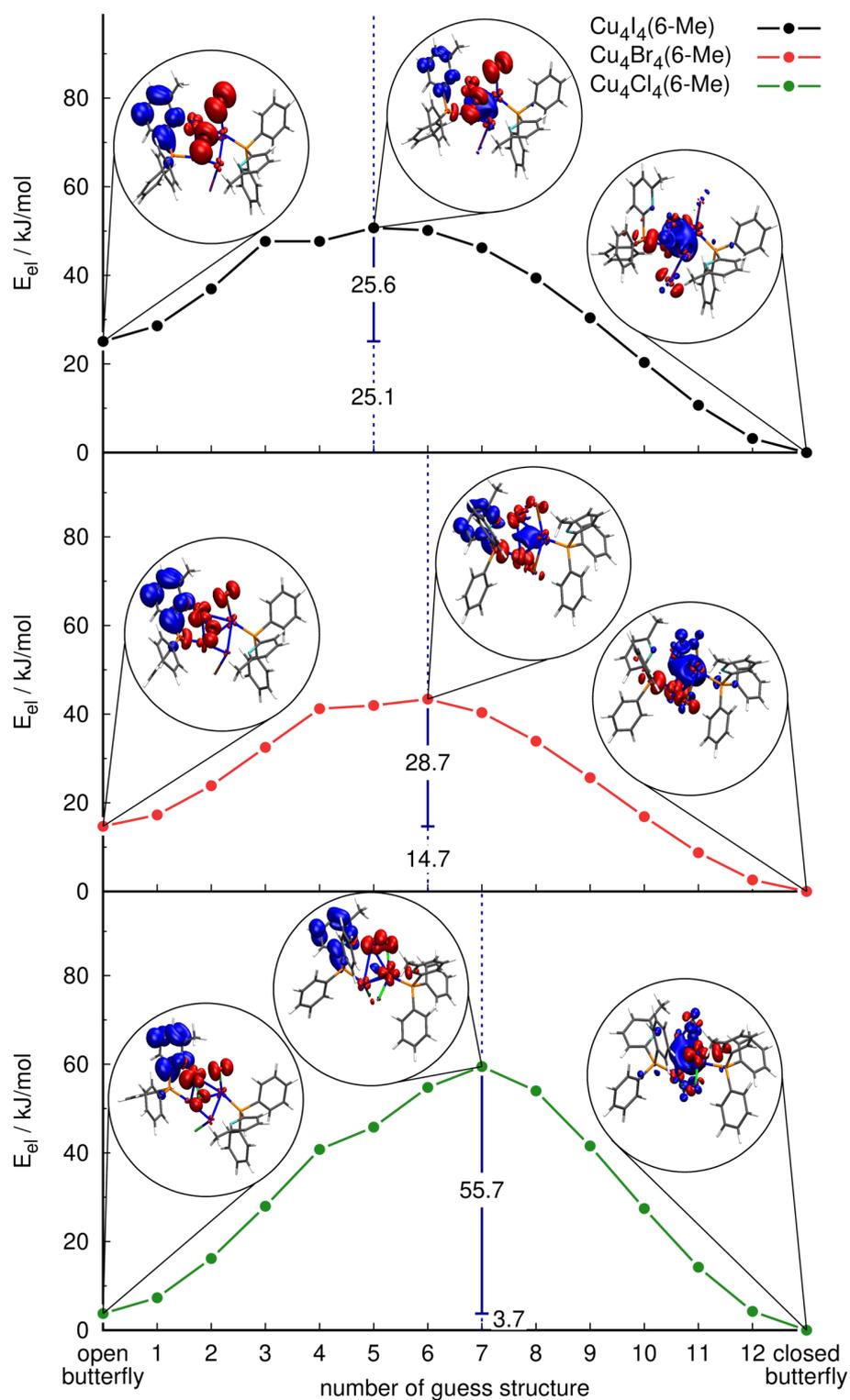


Abbildung 7.11: Durch lineare Interpolation erstellter Reaktionspfad zwischen dem offenen und geschlossenen Schmetterling (*open and closed butterfly*) von **Cu₄I₄(6-Me)₂** (oben), **Cu₄Br₄(6-Me)₂** (mittig) und **Cu₄Cl₄(6-Me)₂** (unten) mit nicht-relaxierter Differenzdichte (vgl. Abb. 7.10). Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [83]. Copyright 2021 John Wiley & Sons.

Tabelle 7.3: Energiedifferenz (ΔE) der offenen und geschlossenen T_1 -Zustände korrigiert um die Nullpunktsschwingungsenergie, sowie ΔE der offenen Schmetterlingsstruktur und der Struktur mit höchster Energie entlang des Reaktionspfades zwischen offenem und geschlossenem T_1 -Zustand, letztere ist nicht um die Nullpunktsschwingungsenergie korrigiert. (B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP).

	ΔE / kJ/mol	
	offen-geschl.	Barriere
Cu₄I₄(6-Me)₂	22,3	25,6
Cu₄Br₄(6-Me)₂	9,3	28,7
Cu₄Cl₄(6-Me)₂	-2,6	55,7

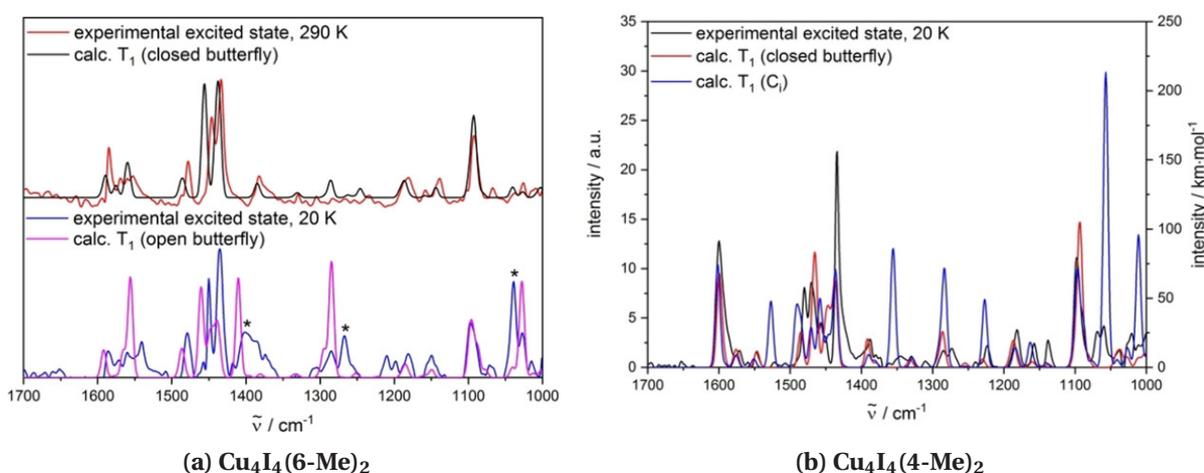


Abbildung 7.12: Experimentelle IR Spektren der angeregten Zustände bei 20 und 290 K mit Addition von 1% des Grundzustands Step-Scans Spektrums zum Unterdrücken der negativen Banden, sowie die berechneten Frequenzen der T_1 -Zustände im offenen und geschlossenen Schmetterling (*open and closed butterfly*) von **Cu₄I₄(6-Me)₂** (Skalierungsfaktor = 0,975; fwhm = 8 cm⁻¹; Gaußverbreiterung, B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP). Nachdruck (Adaption) mit Erlaubnis von Referenz [83]. Copyright 2021 John Wiley & Sons.

für **Cu₄I₄(4-Me)₂** auch bei 20 K, wodurch der geschlossene Schmetterling auch hier den experimentell beobachteten Zustand widerspiegelt. Zeitgleich konnte gezeigt werden dass der C_i-symmetrische T_1 -Zustand für **Cu₄I₄(4-Me)₂** den experimentell beobachteten Zustand bei 20 K nicht beschreibt. Zusammenfassend können durch das Schmetterlingsmotiv alle vier Kernpunkte hinreichend erklärt werden.

7.5 Schlussfolgerungen

Das Strukturmotiv des Schmetterlings ermöglicht die Klassifizierung der angeregten Zustände von **Cu₄I₄(6-Me)₂**, **Cu₄Br₄(6-Me)₂** und **Cu₄Cl₄(6-Me)₂** in den offenen und geschlossenen Schmetterling. Anhand dieser Einteilung konnte eine Erklärung für die experimentell beobachtete Thermochromie, in Form von dualer Phosphoreszenz, erhalten werden. Die zwei, für eine duale Phosphoreszenz, benötigten Zustände konnten durch Vergleich von experimentellen und berechneten IR Spektren dem offenen und geschlossenen T₁-Zustand zugeordnet werden. Dabei liegt der offene T₁-Zustand mit M/XLCT Charakter für **Cu₄I₄(6-Me)₂**, **Cu₄Br₄(6-Me)₂** und **Cu₄Cl₄(6-Me)₂** blauverschoben zum geschlossenen T₁-Zustand mit CC Charakter. Der experimentell beobachtete Trend für die Energiebarriere mit **Cu₄I₄(6-Me)₂** < **Cu₄Br₄(6-Me)₂** < **Cu₄Cl₄(6-Me)₂** zwischen den emittierenden Zuständen, deckt sich ebenfalls mit den berechneten Richtwerten für die Energiebarrieren zwischen den Schmetterlingsstrukturen. Die starke Blauverschiebung der Hauptbande von **Cu₄Cl₄(6-Me)₂** bei Raumtemperatur lässt sich damit auch verstehen. Durch die hohe Barriere strahlt **Cu₄Cl₄(6-Me)₂** vom offenen T₁-Zustand ab, während **Cu₄I₄(6-Me)₂** und **Cu₄Br₄(6-Me)₂** die Barriere überkommen können und vom geschlossenen T₁-Zustand abstrahlen. Für **Cu₄I₄(4-Me)₂** hingegen wurde experimentell keine Thermochromie beobachtet, was mit dem Fehlen der offenen Schmetterlingsstruktur erklärt werden konnte.

Für zukünftige Untersuchungen könnte es interessant sein, die duale Phosphoreszenz von ebenfalls oktaederähnlichen vierkernigen Cu^I Komplexen, mit 2-(Phospholan-1-yl)pyridin Liganden und einem Wasserstoffatom oder einer Methylgruppe in 4-Position zu untersuchen.^[93,94]

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die optischen Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen mit Cu^{I} und Ag^{I} durch quantenchemische Rechnungen charakterisiert. Komplexe dieser Art finden Anwendung aufgrund ihrer Emission in Form von thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz (*Thermally Activated Delayed Fluorescence*, TADF), welche für organische Leuchtdioden (*Organic Light-Emitting Diodes*, OLEDs) von Interesse ist. In OLEDs werden oftmals Schwermetalle wie Iridium verwendet, um die Emission in Form von Phosphoreszenz zu steigern. Durch eine gezielte Weiterentwicklung von auf TADF basierenden OLEDs ist es möglich in Zukunft auf die Verwendung von Schwermetallen zu verzichten und eine ökonomisch sichere Alternative zu bieten. Einen wichtigen Beitrag dazu leistet die Quantenchemie, durch sie können Einblicke in zum Beispiel photophysikalische Prozesse erhalten werden. Diese Einblicke ermöglichen ein tieferes Verständnis für TADF und damit die gezielte Weiterentwicklung von OLEDs. Bei der quantenchemischen Untersuchung von TADF ist es wichtig die korrekte Beschreibung der Anregungen am niedrigsten angeregten Singulett- und Triplett-Zustand zu ermöglichen. Die angeregten Zustände weisen dabei in der Regel einen Ladungstransfer auf. Für die Berechnung von Anregungsenergien wird oftmals die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (*Time-Dependent Density Functional Theory*, TDDFT) verwendet, da sie vorteilhaft mit der Systemgröße skaliert. Dennoch kann es bei der Beschreibung von Anregungen mit Ladungstransfer, abhängig vom verwendeten Dichtefunktional, zu Problemen kommen. Wobei diese Art der Anregung gerade für TADF von großer Bedeutung ist. Eine Methode die in den letzten Jahren wachsende Aufmerksamkeit erfahren hat, ist die auf *GW* basierende Bethe-Salpeter Gleichung (*Bethe-Salpeter Equation*, BSE). Durch verschiedene Varianten von *GW* und BSE kann die Beschreibung von Anregungen mit Ladungstransfer verbessert werden. Hervorzuheben ist dabei die Eigenwert-selbstkonsistente *GW* (*eigenvalue-self-consistent*, *evGW*) Methode mit der korrelationsaugmentierte BSE (*correlation-kernel-augmented* BSE, *cBSE*), welche zusätzlich die Beschreibung von Triplett-Anregungen verbessert. Weshalb dieser Ansatz für die Charakterisierung der in dieser Arbeit untersuchten Übergangsmetallkomplexe gewählt wurde.

Eines der untersuchten Systeme bestand aus symmetrischen Triazol-verbrückten Cu^{I} Komplexen. Diese besitzen, aufgrund des symmetrischen Aufbaus, die intrinsische Eigenschaft

einer erhöhten Abstrahlungsrate gegenüber den nicht verbrückten Komplexen. Für die verschiedenen symmetrischen Komplexe konnten die für TADF geeigneten Anregungen mit Ladungstransfer charakterisiert werden. Ein Vergleich mit dem Experiment steht noch aus, dieser wird weitere Erkenntnisse über die TADF-Eigenschaften der Komplexe ermöglichen.

Von Interesse für diese Arbeit war auch der Einfluss von Fluor- und Alkyl-Substituenten auf die TADF-Eigenschaften von zweikernigen Cu^{I} Komplexen mit verbrückenden Halogenen und 2-(Diphenylphosphino)-pyridin (PyrPhos) Liganden. Der Metall-Halogen Kern zeigt dabei ein Schmetterlingsmotiv. Für die auf Lösungsmitteln basierte Herstellung von OLEDs ist die, mit den Substituenten verbundene, Erhöhung der Löslichkeit vorteilhaft. Ein Einfluss der Substituenten auf die TADF-Eigenschaften konnte nicht festgestellt werden. Für die vertikalen Singulett-Triplett Energieunterschiede am T_1 -Zustand, sowie die adiabatischen Energieunterschiede zwischen dem S_1 -Zustand und T_1 -Zustand wurde nur eine Änderung von maximal 4 meV durch die Substituenten bestimmt. Dies begründet sich vor allem darin, dass die Substituenten nicht direkt an der Anregung beteiligt sind.

Neben zweikernigen Cu^{I} PyrPhos-Komplexen wurden auch zweikernige Ag^{I} PyrPhos-Komplexe charakterisiert. Obwohl TADF für die Cu^{I} Komplexe bekannt ist, zeigten die Ag^{I} Komplexe keine TADF. Durch eine intensive Analyse von verschiedenen angeregten Triplett-Zuständen konnte der Grund für das Ausbleiben von TADF bei den Ag^{I} Komplexen bestimmt werden. Dieser liegt im erhöhten Abstand zwischen dem Ag^{I} und der verbrückenden Pyridin-Gruppe eines PyrPhos-Liganden im angeregten Zustand, wodurch ein Ladungstransfer zu dem verbrückenden Pyridin unterbunden wird. In der Literatur ist dieser Ladungstransfer für die Cu^{I} Komplexe als Grund für die TADF-Eigenschaften bekannt und konnte in dieser Arbeit ebenfalls für die experimentell beobachteten angeregten Zustände charakterisiert werden. Das Fehlen des Ladungstransfers für die Ag^{I} PyrPhos-Komplexe erklärt daher das Ausbleiben von TADF. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass die Ag^{I} PyrPhos-Komplexe angeregte Zustände mit einem kürzeren Abstand zum verbrückenden Pyridin besitzen und den damit verbundenen Ladungstransfer auf das Pyridin. Der dabei zu erwartenden Singulett-Triplett Energieunterschied ist mit < 100 meV kleiner als für die analogen Cu^{I} Komplexe. Unabhängig vom Metall konnten zudem zwei verschiedene Struktur motive für die TADF-fähigen angeregten Zustände bestimmt werden. Diese zeichneten sich durch eine unterschiedliche starke ‚Öffnung‘ des Metall-Halogen Schmetterlings aus und wurden als offener und geschlossener Schmetterling klassifiziert.

Die Struktur motive des offenen und geschlossenen Schmetterlings wurden auch für vierkernige Cu^{I} Komplexe mit Halogenen ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) und methylierten PyrPhos-Liganden gefunden. Die Thermochromie, in Form von dualer Phosphoreszenz, für die untersuchten Komplexe konnte anhand dieser beiden Struktur motive für die angeregten Zustände erklärt werden.

Die Thermochromie hing dabei vom Substitutionsmuster der Liganden ab. Thermochromie zeigten nur die Komplexe mit einer Methylgruppe in ortho-Stellung für die Pyridingruppe der Liganden und auch nur für diese wurden die angeregten Triplet-Zustände im offenen und geschlossenen Schmetterlingsmotiv gefunden. Die Emissionen konnten einer rotverschobenen Kern-zentrierten (*Core Centered*, CC) Anregung vom geschlossenen Schmetterling und einem Metall und Halogen zu Ligand Ladungstransfer (*Metal and Halide to Ligand Charge Transfer*, M/XLCT) vom offenen Schmetterling zugeordnet werden. Diese Zuweisung für den Charakter der angeregten Zustände deckt sich mit Untersuchungen zur dualen Phosphoreszenz von anderen vierkernigen Cu^I Komplexen. Das Ausbleiben der Thermochromie für einen der untersuchten Komplexe mit einer Methylgruppe in para-Stellung für die Pyridingruppe der Liganden, konnte ebenfalls begründet werden. Für diesen wurde nur das offene Schmetterlingsmotiv im angeregten Triplet-Zustand gefunden.

Insgesamt wurde eine Vielzahl an Übergangsmetallkomplexen mit Cu^I und Ag^I und deren optischen Eigenschaften charakterisiert. Die GW-BSE-Methode hat sich dabei neben TDDFT als verlässliche Methode für die Berechnung von Anregungsenergien erwiesen. Durch die Verwendung des abgeschirmten Austauschs in GW-BSE wird eine bessere Beschreibung von photophysikalischen Prozesse ermöglicht. Diese Arbeit konnte die Anwendbarkeit von der GW-BSE-Methode auf chemische und spektroskopische Fragestellungen zeigen. In Zukunft kann damit die Zusammenarbeit von Experiment und Theorie weiter vertieft werden.

A Anhang

Tabelle A.1: Analyse der Besetzung der natürlichen Orbitale (*Natural Population Analysis*, NPA) für den S_1 -Zustand (MLCT) von $(\text{NP})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$ und $(\text{N}_{\text{py}}\text{P})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$. Die individuellen Orbitalbeiträge ($n(s)$, $n(p)$, $n(d)$) stehen für ein Atom, aufgrund der C_1 -Symmetrie kann der Beitrag eines Atoms verdoppelt werden. Die Kohlenstoffatome sind ausgehend vom Kohlenstoff, welches an den Phosphor gebunden ist, im Uhrzeigersinn nummeriert (fettgedruckte Zahlen sind im Text diskutiert).

$(\text{NP})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$									
Atom	Loch				Atom	Partikel			
	$n(s)$	$n(p)$	$n(d)$	Summe		$n(s)$	$n(p)$	$n(d)$	Summe
Cu	–	–0,02	–0,24	–0,26	C(1)	–	0,08	–	0,08
P	–0,02	–0,05	–	–0,07	C(2)	–	0,03	–	0,03
N_L	–	–0,05	–	–0,05	C(3)	–	0,03	–	0,03
S_1 N_{Tri}	–	–0,01	–	–0,01	C(4)	–	0,09	–	0,09
\vdots				\vdots	C(5)	–	0,01	–	0,01
			Summe	–1,0	C(6)	–	0,06	–	0,06
					\vdots				\vdots
								Summe	1,0

$(\text{N}_{\text{py}}\text{P})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$									
Atom	Loch				Atom	Partikel			
	$n(s)$	$n(p)$	$n(d)$	Summe		$n(s)$	$n(p)$	$n(d)$	Summe
Cu	–	–0,03	–0,23	–0,26	C(1)	–	0,09	–	0,09
P	–0,02	–0,07	–	–0,09	C(2)	–	0,01	–	0,01
N_L	–	–0,04	–	–0,04	C(3)	–	0,09	–	0,09
S_1 N_{Tri}	–	–0,01	–	–0,01	C(4)	–	0,10	–	0,10
\vdots				\vdots	C(5)	–	–	–	–
			Summe	–1,0	N_{Py}	–	0,07	–	0,07
					\vdots				\vdots
								Summe	1,0

Tabelle A.2: Analyse der Besetzung der natürlichen Orbitale (*Natural Population Analysis*, NPA) für T_1 (MLCT) und S_1 (MLCT) von $(\text{NP}_F)_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$. Die individuellen Orbitalbeiträge ($n(s)$, $n(p)$, $n(d)$) stehen für ein Atom, aufgrund der C_i -Symmetrie kann der Beitrag eines Atoms verdoppelt werden. Die Kohlenstoffatome sind ausgehend vom Kohlenstoff, welches an den Phosphor gebunden ist, im Uhrzeigersinn nummeriert.

	Loch				Partikel					
	Atom	$n(s)$	$n(p)$	$n(d)$	Summe	Atom	$n(s)$	$n(p)$	$n(d)$	Summe
T_1	Cu	–	–0.02	–0.22	–0.24	C(1)	–	0.07	–	0.07
	P	–0.02	–0.06	–	–0.08	C(2)	–	0.03	–	0.03
	N_L	–	–0.04	–	–0.04	C(3)	–	0.03	–	0.03
	N_{Tri}	–	–0.01	–	–0.01	C(4)	–	0.09	–	0.09
	⋮				⋮	C(5)	–	0.01	–	0.01
				Summe	–0.97	C(6)	–	0.06	–	0.06
						⋮				⋮
								Summe	0.97	
S_1	Cu	–	–0.02	–0.23	–0.25	C(1)	–	0.08	–	0.08
	P	–0.02	–0.05	–	–0.07	C(2)	–	0.03	–	0.03
	N_L	–	–0.04	–	–0.04	C(3)	–	0.03	–	0.03
	N_{Tri}	–	–0.01	–	–0.01	C(4)	–	0.10	–	0.10
	⋮				⋮	C(5)	–	0.01	–	0.01
				Summe	–1.0	C(6)	–	0.07	–	0.07
						⋮				⋮
								Summe	1.0	

Tabelle A.3: Analyse der Besetzung der natürlichen Orbitale (*Natural Population Analysis*, NPA) für T_1 (MLCT) und S_1 (MLCT) von $(NP^{Ar})_2Cu_2Trz_2$. Die individuellen Orbitalbeiträge ($n(s)$, $n(p)$, $n(d)$) stehen für ein Atom, aufgrund der C_s -Symmetrie kann der Beitrag eines Atoms verdoppelt werden. Die Kohlenstoffatome sind ausgehend vom Kohlenstoff, welches an den Phosphor gebunden ist, im Uhrzeigersinn nummeriert.

Atom	Loch				Partikel				
	$n(s)$	$n(p)$	$n(d)$	Summe	Atom	$n(s)$	$n(p)$	$n(d)$	Summe
Cu	–	–0.02	–0.21	–0.23	C(1)	–	0.08	–	0.08
P	–0.02	–0.06	–	–0.08	C(2)	–	0.03	–	0.03
N_L	–	–0.03	–	–0.03	C(3)	–	0.03	–	0.03
N_{Tri}	–	–0.01	–	–0.01	C(4)	–	0.09	–	0.09
\vdots				\vdots	C(5)	–	0.01	–	0.01
			Summe	–0.95	C(6)	–	0.06	–	0.06
					\vdots				\vdots
								Summe	0.96
Cu	–	–0.02	–0.23	–0.25	C(1)	–	0.08	–	0.08
P	–0.03	–0.05	–	–0.08	C(2)	–	0.03	–	0.03
N_L	–	–0.04	–	–0.04	C(3)	–	0.03	–	0.03
N_{Tri}	–	–0.01	–	–0.01	C(4)	–	0.10	–	0.10
\vdots				\vdots	C(5)	–	0.01	–	0.01
			Summe	–1.0	C(6)	–	0.07	–	0.07
					\vdots				\vdots
								Summe	1.0

Tabelle A.4: Torsionswinkel $C_{Py}-P-M_N-X$ ($\theta(CPMX)$) für $Cu_2Br_2L_3$, $Cu_2Cl_2L_3$, $Ag_2Br_2L_3$ und $Ag_2Cl_2L_3$ mit CAM-B3LYP in der def2-SVP Basis (für alle Atome), ausgehend von der def2-TZVP (def2-SV(P) für H) optimierten Struktur (SVP//TZVP) und $\theta(CPMX)$ für die, ausgehend von der SVP//TZVP Struktur durch Substitution von Cu durch Ag und andersherum, optimierten Struktur ($Cu \xrightleftharpoons{subst.} Ag//SVP$).

System	$\theta(CPMX) / ^\circ$	
	SVP//TZVP	$Cu \xrightleftharpoons{subst.} Ag//SVP$
$Cu_2Br_2L_3$	81	81
$Cu_2Cl_2L_3$	86	86
$Ag_2Br_2L_3$	132	132
$Ag_2Cl_2L_3$	130	130

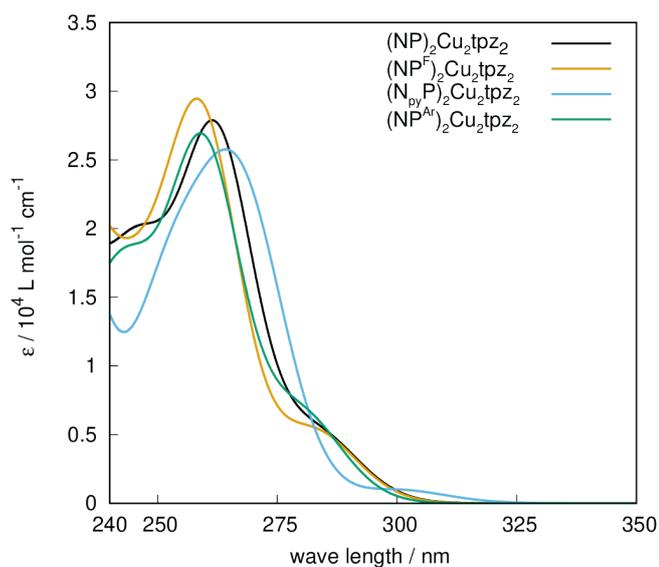


Abbildung A.1: Berechnete UV/Vis Spektrum von $(\text{NP})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$, $(\text{NP}^{\text{F}})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$, $(\text{N}^{\text{pyP}})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$ und $(\text{NP}^{\text{Ar}})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$ mit TDA-CAM-B3LYP/SVPD (Gaußverbreiterung; $\text{fwhm} = 2500 \text{ cm}^{-1}$).

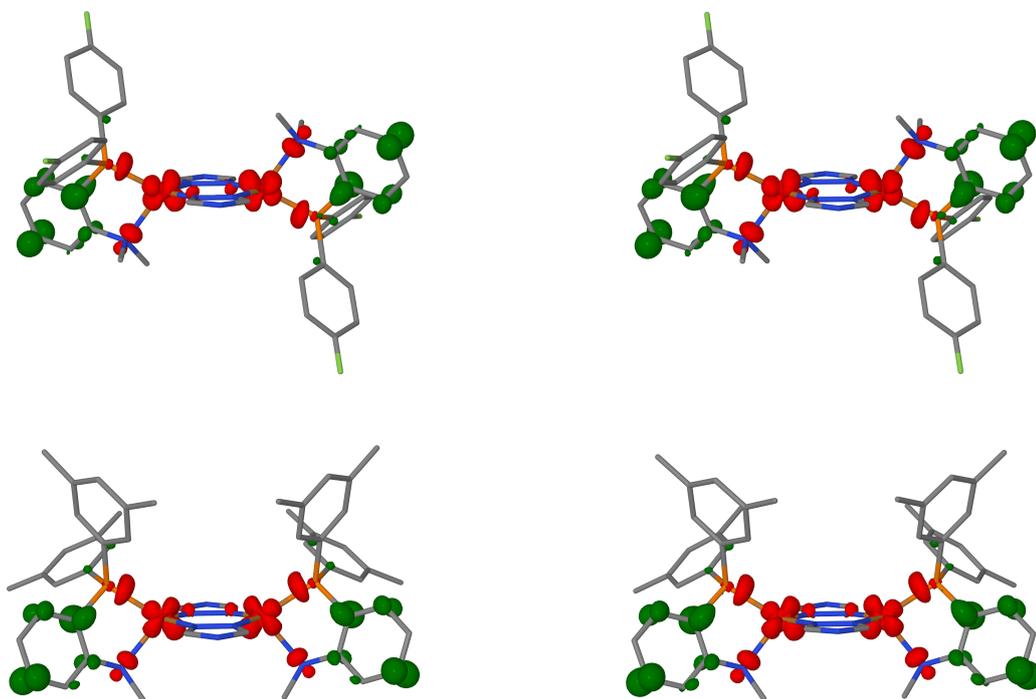


Abbildung A.2: Nicht-relaxierte Differenzdichten der niedrigsten Anregung am T_1 -Zustand (MLCT) (links) und S_1 -Zustand (MLCT) (rechts) von $(\text{NP}^{\text{F}})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$ (oben) und $(\text{NP}^{\text{Ar}})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$ (unten) mit dem Teilchen (grün) und Loch (rot) (Isowert = $\pm 0,0036 a_0^{-3}$; TDA-CAM-B3LYP/SVPD).

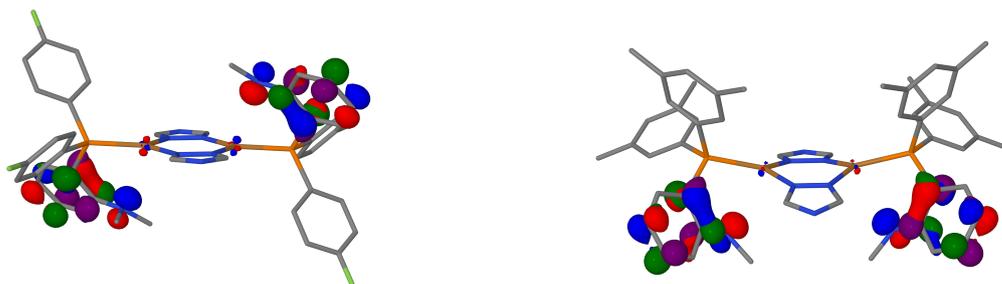


Abbildung A.3: Natürliche Übergangorbitale der niedrigsten Anregung am $T_1(\text{LC})$ für $(\text{NP}_F)_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$ (links) und $(\text{NP}^{\text{Ar}})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$ (rechts; Isowert = $\pm 0,06 a_0^{-3/2}$; TDA-CAM-B3LYP/SVPD).

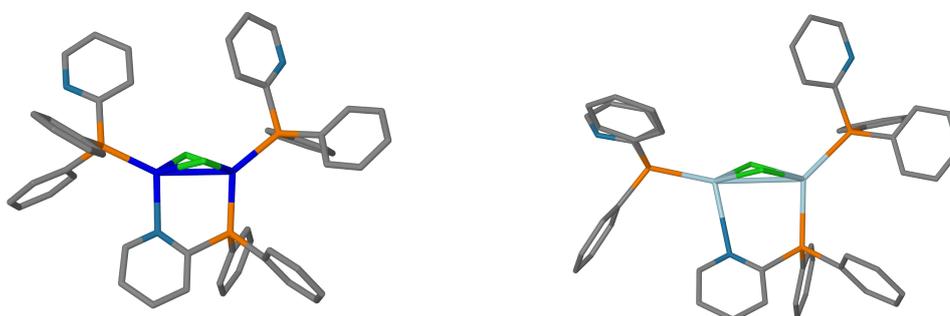


Abbildung A.4: Optimierte S_0 -Zustände von $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ (links) und $\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ (rechts), für die Cu^I Komplexe stehen die Pyridingruppen der PyrPhos-Liganden näherungsweise ekliptisch und näherungsweise gestaffelt für die Ag^I Komplexe.

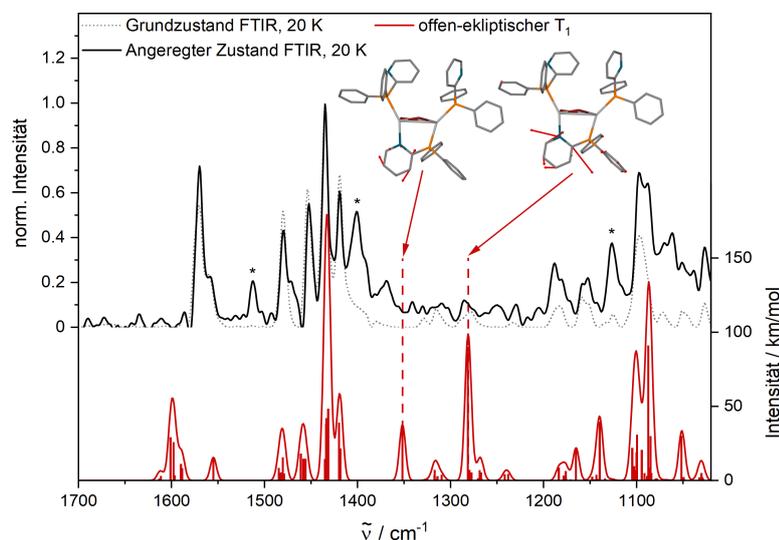


Abbildung A.5: Experimentelles IR Spektrum des angeregten Zustands im Vergleich zu den skalierten numerischen IR Spektrum vom offen-ekliptischen T_1 -Zustand von $\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{L}_3$, die Banden mit Sternchen werden im Text diskutiert (CAM-B3LYP/TZVP; Skalierungsfaktor = 0,967; IR Spektrum des angeregten Zustands als Summe des Step-Scan Differenzspektrums 0,8% des experimentellen Grundzustands Spektrum, bereitgestellt von Sophie Steiger; KBr Pellet bei 20 K).

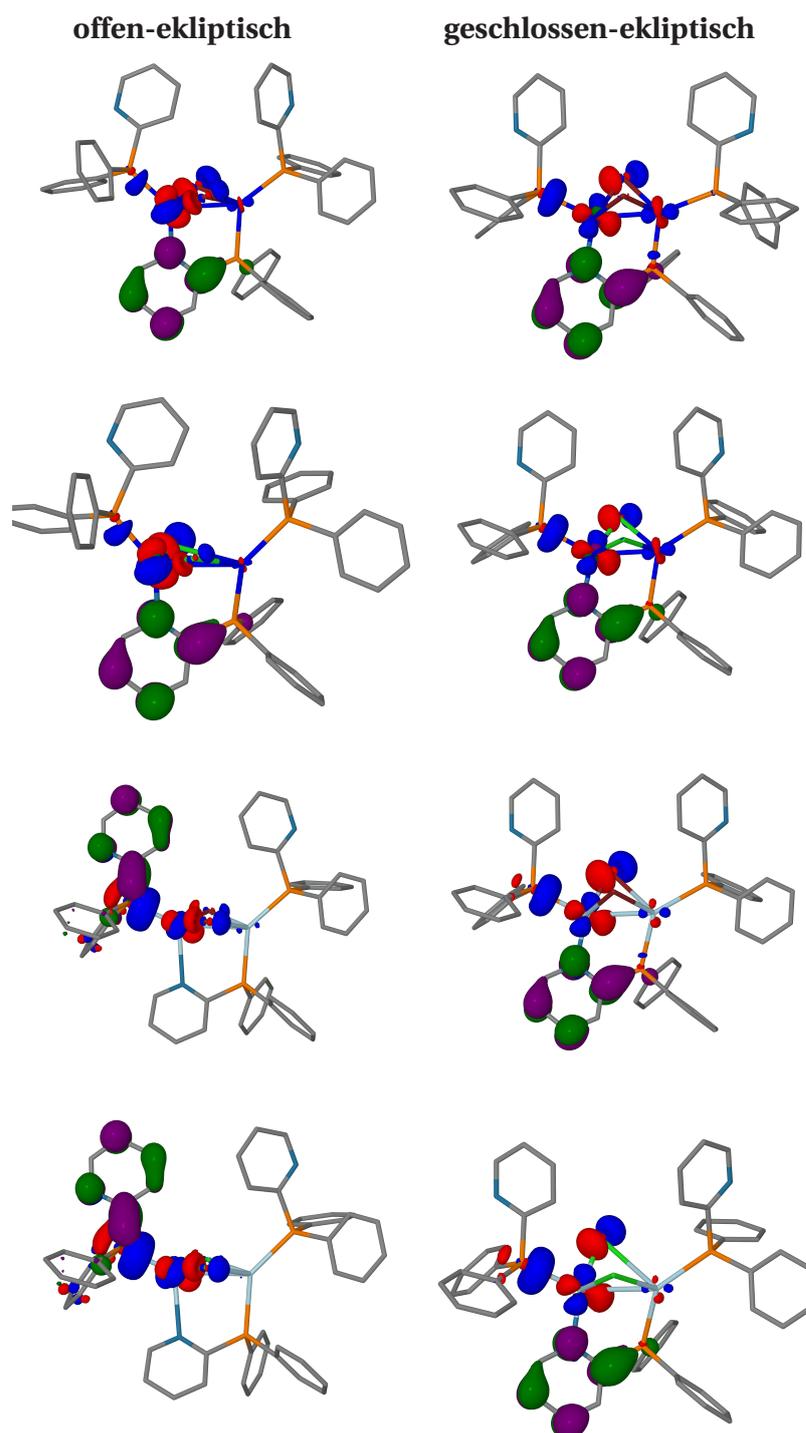


Abbildung A.6: Natürliche Übergangorbitale von $\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{L}_3$, $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$, $\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{L}_3$ und $\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ (von oben nach unten) für die niedrigste Singulett-Anregung am S_1 -Zustand mit offen-ekliptischer und geschlossen-ekliptischer Struktur. Blau/rot steht für einen Verlust an Elektronendichte und grün/lila für ein Zuwachs an Elektronendichte (Isowert = $\pm 0.06 a_0^{-3/2}$, evGW/cBSE-CAM-B3LYP).

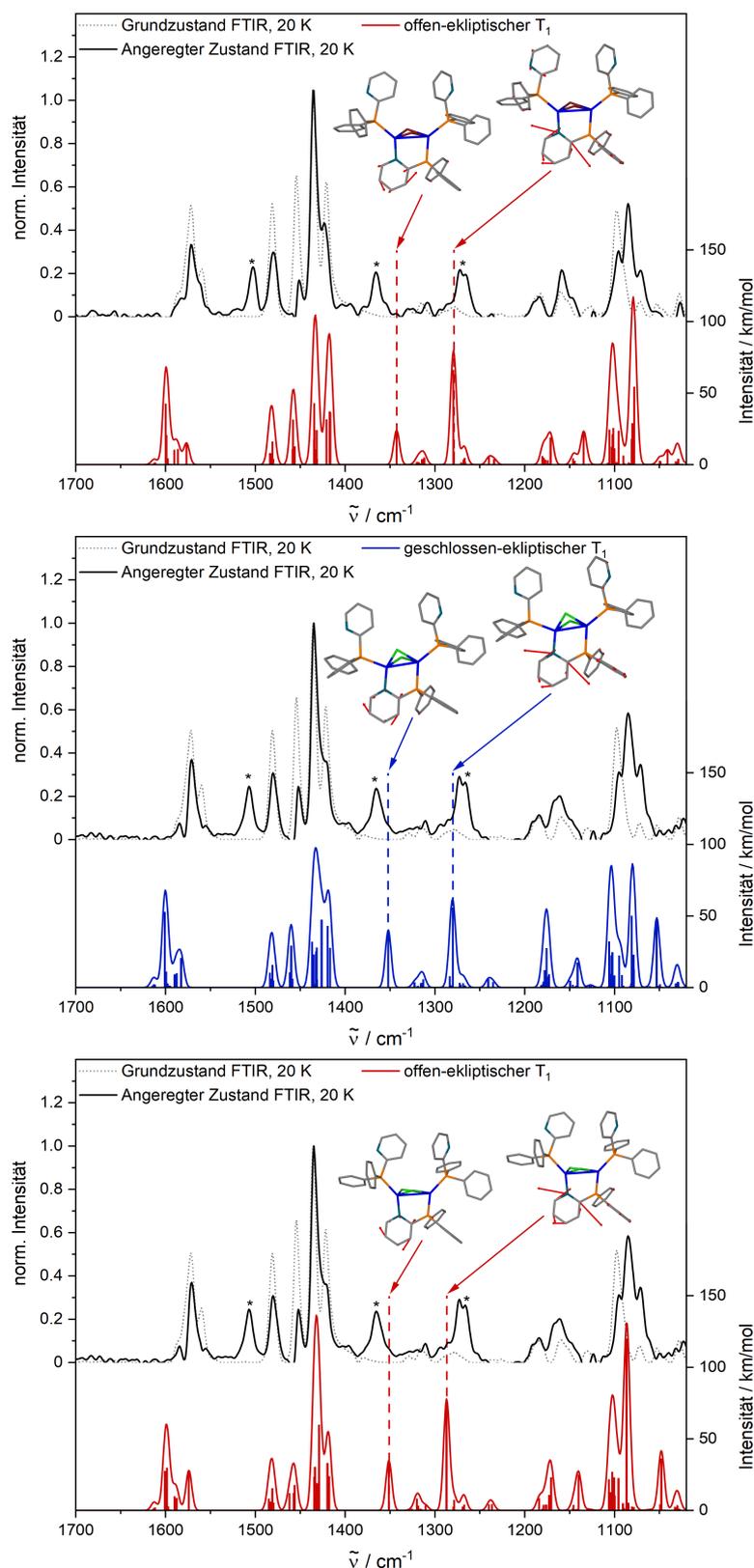


Abbildung A.7: Experimentelles IR Spektrum des angeregten Zustands im Vergleich zu den skalierten numerischen IR Spektren der verschiedenen T_1 -Zustände von $\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{L}_3$ (oben) und $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$ (mittig und unten), die Banden mit Sternchen werden im Text diskutiert (CAM-B3LYP/TZVP; Skalierungsfaktor = 0,967; IR Spektrum des angeregten Zustands als Summe des Step-Scan Differenzspektrums mit 1,4% des experimentellen Grundzustands Spektrum, bereitgestellt von Sophie Steiger; KBr Pellet bei 20 K).

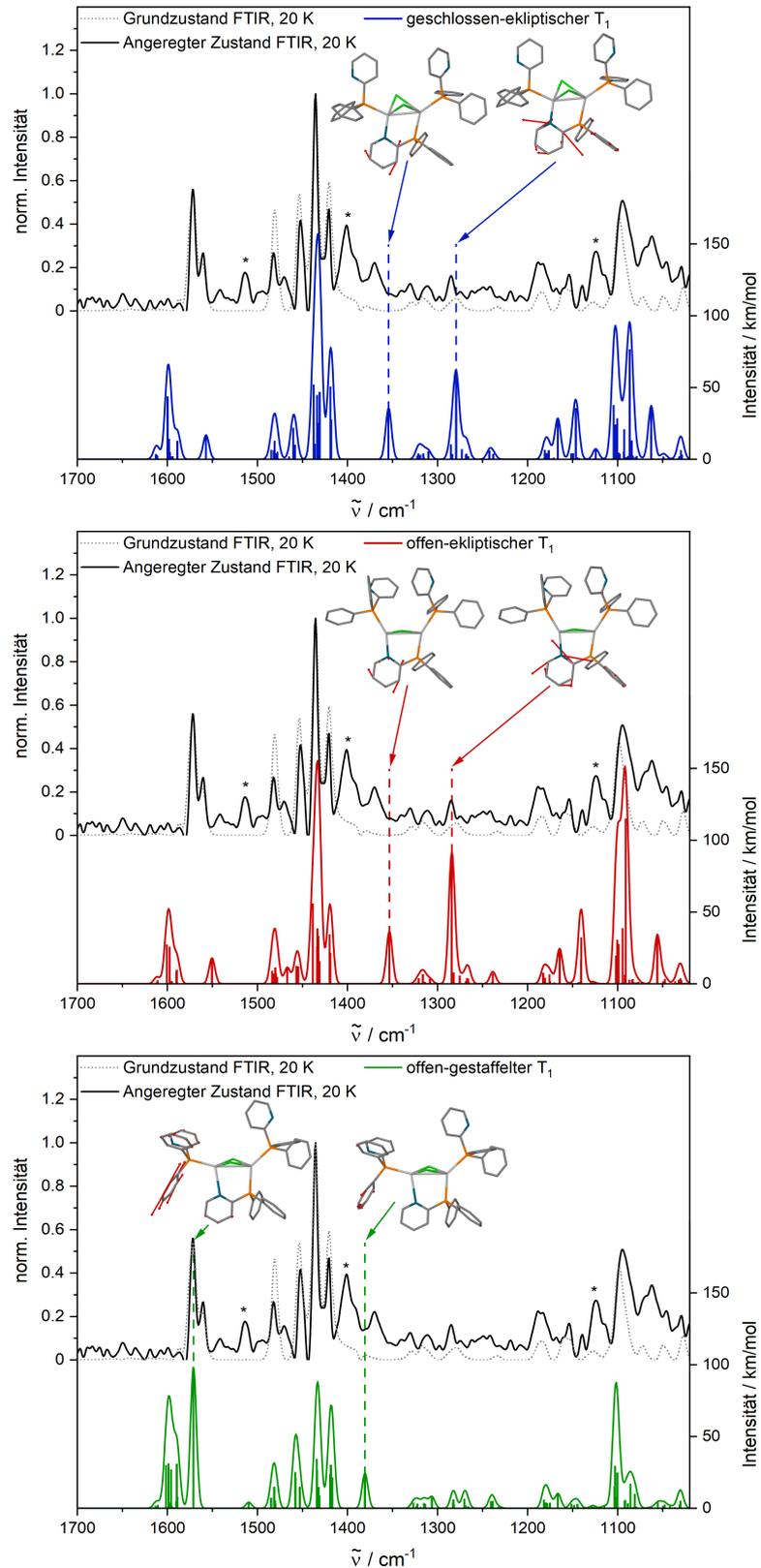


Abbildung A.8: Experimentelles IR Spektrum des angeregten Zustands im Vergleich zu den skalierten numerischen IR Spektren der verschiedenen T_1 -Zustände von $\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{L}_3$, die Banden mit Sternchen werden im Text diskutiert (CAM-B3LYP/TZVP; Skalierungsfaktor = 0,967; IR Spektrum des angeregten Zustands als Summe des Step-Scan Differenzspektrums mit 0,75% des experimentellen Grundzustands Spektrum, bereitgestellt von Sophie Steiger; KBr Pellet bei 20 K).

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Illustration der Hedin-Gleichungen in der <i>GW</i> -Näherung.	13
Abbildung 2.2:	Kontur für die Berechnung der Selbstenergie Σ	16
Abbildung 3.1:	Schematische Darstellung der Emissionsarten in einer organischen Leuchtdiode, z. B. thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz.	22
Abbildung 4.1:	S_0 -Zustand der symmetrischen Triazol-verbrückten Cu^I Komplexe.	26
Abbildung 4.2:	Visualisierung der Ebenen- und Bindungsschnittwinkel (θ , ϕ).	27
Abbildung 4.3:	Nicht-relaxierte Differenzdichte für S_1 und T_1 mit MLCT Charakter von $(\text{NP})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$ und $(\text{N}_{\text{py}}\text{P})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$	29
Abbildung 4.4:	Natürliche Übergangorbitale der T_1 -Zustände mit LC Charakter für $(\text{NP})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$ und $(\text{N}_{\text{py}}\text{P})_2\text{Cu}_2\text{Trz}_2$	31
Abbildung 5.1:	Schema für die Benennung der verschiedenen hochlöslichen $\text{Cu}(I)$ Komplexe mit substituierten 2-(Diphenylphosphino)pyridin Li- ganden. Abbildung ohne Anpassungen entnommen von Refer- renz [67] nach CC-BY-NC 3.0 Lizenz.	34
Abbildung 5.2:	Experimentelle und berechnete UV/Vis Spektren der fluorierten und alkylierten Cu^I PyrPhos-Komplexe.	35
Abbildung 5.3:	Natürliche Übergangorbitale von Cu-2b am T_1 -Zustand.	36
Abbildung 5.4:	Natürliche Übergangorbitale für die erste und zweite Anregung von Cu-2c am T_1 -Zustand.	36
Abbildung 6.1:	Kristallstruktur von Cu₂Br₂L₃ (links) und Ag₂Br₂L₃ (rechts). Abbil- dung bereitgestellt von Jasmin M. Busch.	39
Abbildung 6.2:	Berechnete UV/Vis Spektren zerlegt mit einzelnen Beiträgen der differentiellen Vielkörperzerlegung (dMBE).	41
Abbildung 6.3:	S_0 -Zustände von Cu₂Br₂L₃ und Ag₂Br₂L₃	42
Abbildung 6.4:	Experimentelle und berechnete IR Spektren von Cu₂Br₂L₃ , Cu₂Cl₂L₃ , Ag₂Br₂L₃ und Ag₂Cl₂L₃	45
Abbildung 6.5:	Experimentelle (links) und berechnete (rechts) UV/Vis Spektren von Cu₂Br₂L₃ , Cu₂Cl₂L₃ , Ag₂Br₂L₃ und Ag₂Cl₂L₃	45
Abbildung 6.6:	Illustration der offenen und geschlossenen Schmetterlingsstruktur	46
Abbildung 6.7:	Schematisches Energiediagramm für Cu₂Br₂L₃ , Cu₂Cl₂L₃ , Ag₂Br₂L₃ und Ag₂Cl₂L₃	47
Abbildung 6.8:	Natürliche Übergangorbitale von Cu₂Br₂L₃ , Cu₂Cl₂L₃ , Ag₂Br₂L₃ und Ag₂Cl₂L₃ am T_1 -Zustand.	50
Abbildung 6.9:	Vergleich der numerischen IR Spektren vom geschlossen- und offen-ekliptischen T_1 -Zustand von Cu₂Br₂L₃	51

Abbildung 6.10:	Experimentelle und berechnete IR Spektren für Cu₂Br₂L₃ und Ag₂Br₂L₃ . 52
Abbildung 7.1:	Synthese der Cu₄X₄(6-Me)₂ mit X = I, Br, Cl und Cu₄I₄(4-Me)₂ Komplexe, zu beachten ist die Stellung der Methylgruppe in <i>para</i> (4-Me) und <i>ortho</i> (6-Me) zum Stickstoff. Nachdruck mit Erlaubnis von Referenz [83]. Copyright 2021 John Wiley & Sons. 56
Abbildung 7.2:	Kristallstruktur von Cu₄I₄(4-Me)₂ und Cu₄I₄(6-Me)₂ 56
Abbildung 7.3:	Emissionsspektrum von Cu₄I₄(4-Me)₂ , Cu₄I₄(6-Me)₂ , Cu₄Br₄(6-Me)₂ und Cu₄Cl₄(6-Me)₂ 57
Abbildung 7.4:	Temperaturabhängige Emissionsspektren von Cu₄I₄(6-Me)₂ , Cu₄Br₄(6-Me)₂ und Cu₄Cl₄(6-Me)₂ 58
Abbildung 7.5:	Experimentelle IR Spektren der angeregten Zustände von Cu₄I₄(6-Me)₂ , Cu₄Br₄(6-Me)₂ und Cu₄Cl₄(6-Me)₂ 59
Abbildung 7.6:	Nicht-relaxierte Differenzdichte von Cu₄I₄(6-Me)₂ am C _i -symmetrischen T ₁ -Zustand. 61
Abbildung 7.7:	S ₀ -Zustand von Cu₄I₄(6-Me)₂ mit tetraedrisch verzerrter Anord- nung der Cu ^I Atome. 62
Abbildung 7.8:	Illustration der offenen und geschlossen Schmetterlingsstruktur für vierkernige Cu ^I Komplexe. 64
Abbildung 7.9:	Experimentelle und berechnete UV/Vis und IR Spektren für vier- kernige Cu ^I Komplexe. 66
Abbildung 7.10:	Nicht-relaxierte Differenzdichte für die offenen und geschlossenen T ₁ -Zustände von Cu₄I₄(4-Me)₂ , Cu₄I₄(6-Me)₂ , Cu₄Br₄(6-Me)₂ und Cu₄Cl₄(6-Me)₂ 68
Abbildung 7.11:	Interpolierter Reaktionspfad für Cu₄I₄(6-Me)₂ , Cu₄Br₄(6-Me)₂ und Cu₄Cl₄(6-Me)₂ zwischen dem offenen und geschlossenen T ₁ -Zustand. 70
Abbildung 7.12:	Experimentelle IR Spektren der angeregten Zustände von Cu₄I₄(6-Me)₂ . 71
Abbildung A.1:	Berechnete UV/Vis Spektrum von (NP)₂Cu₂Trz₂ , (NP_F)₂Cu₂Trz₂ , (N_{py}P)₂Cu₂Trz₂ und (NP^{Ar})₂Cu₂Trz₂ 80
Abbildung A.2:	Nicht-relaxierte Differenzdichte für S ₁ und T ₁ mit MLCT Charakter von (NP_F)₂Cu₂Trz₂ und (NP^{Ar})₂Cu₂Trz₂ 80
Abbildung A.3:	Natürliche Übergangorbitale für T ₁ (LC) von (NP_F)₂Cu₂Trz₂ und (NP^{Ar})₂Cu₂Trz₂ 81
Abbildung A.4:	S ₀ -Zustände von Cu₂Cl₂L₃ und Ag₂Cl₂L₃ 81
Abbildung A.5:	Experimentelle und berechnete IR Spektren für Ag₂Br₂L₃ 81
Abbildung A.6:	Natürliche Übergangorbitale von Cu₂Br₂L₃ , Cu₂Cl₂L₃ , Ag₂Br₂L₃ und Ag₂Cl₂L₃ am S ₁ -Zustand. 82
Abbildung A.7:	Experimentelle und berechnete IR Spektren für Cu₂Br₂L₃ und Cu₂Cl₂L₃ . 83
Abbildung A.8:	Experimentelle und berechnete IR Spektren für Ag₂Cl₂L₃ 84

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Ebenenschnittwinkel θ und Bindungsschnittwinkel ϕ	27
Tabelle 4.2: Analyse der Besetzung der natürlichen Orbitale für T_1 (MLCT) von $(NP)_2Cu_2Trz_2$ und $(N_{py}P)_2Cu_2Trz_2$	30
Tabelle 4.3: Überlappung der natürlichen Orbitale, adiabatischer Energieunterschied zwischen S_1 (MLCT) und T_1 -Zustand(MLCT) und Übergangsdipolmoment der Triazol-verbrückten Cu^I Komplexe.	30
Tabelle 4.4: Überlappung der natürlichen Orbitale, Energiedifferenz zwischen T_1 -Zustand mit LC und MLCT Charakter und Abstand zwischen Cu und N_L für $(NP)_2Cu_2Trz_2$, $(NP_F)_2Cu_2Trz_2$, $(N_{py}P)_2Cu_2Trz_2$ und $(NP^{Ar})_2Cu_2Trz_2$	31
Tabelle 5.1: Berechnete ΔE_{ST} für die Reihe von Cu-1b bis Cu-4b	37
Tabelle 6.1: Ein-, Zwei- und Dreikörperterm der differentiellen Vielkörperzerlegung (dMBE).	40
Tabelle 6.2: Abstände und Torsionswinkel für $Cu_2Br_2L_3$, $Cu_2Cl_2L_3$, $Ag_2Br_2L_3$ und $Ag_2Cl_2L_3$	44
Tabelle 6.3: Adiabatische Energiedifferenz und Richtwert der Energiebarriere für $Cu_2Br_2L_3$, $Cu_2Cl_2L_3$, $Ag_2Br_2L_3$ und $Ag_2Cl_2L_3$	48
Tabelle 6.4: Abstand von Metall und verbrückenden Stickstoff für $Cu_2Br_2L_3$, $Cu_2Cl_2L_3$, $Ag_2Br_2L_3$ und $Ag_2Cl_2L_3$	53
Tabelle 7.1: Energiedifferenz und Emissionswellenlänge der T_1 -Zustände mit planarer und tetraedrisch verzerrter Anordnung der Cu^I Atome.	63
Tabelle 7.2: Abstände und Winkel der vierkernigen Cu^I Komplexe.	65
Tabelle 7.3: Energiedifferenz und Energiebarriere der offenen und geschlossenen T_1 -Zustände von $Cu_4I_4(6-Me)_2$, $Cu_4Br_4(6-Me)_2$ und $Cu_4Cl_4(6-Me)_2$	71
Tabelle A.1: Analyse der Besetzung der natürlichen Orbitale für S_1 -Zustand(MLCT) von $(NP)_2Cu_2Trz_2$ und $(N_{py}P)_2Cu_2Trz_2$	77
Tabelle A.2: Analyse der Besetzung der natürlichen Orbitale für T_1 (MLCT) und S_1 (MLCT) von $(NP_F)_2Cu_2Trz_2$	78
Tabelle A.3: Analyse der Besetzung der natürlichen Orbitale für T_1 (MLCT) und S_1 (MLCT) von $(NP^{Ar})_2Cu_2Trz_2$	79
Tabelle A.4: Torsionswinkel C_{Py-P-M_N-X} von $Cu_2Br_2L_3$, $Cu_2Cl_2L_3$, $Ag_2Br_2L_3$ und $Ag_2Cl_2L_3$ ausgehend von den Metall-substituierten Strukturen.	79

Publikationen

- *Investigation of Luminescent Triplet States in Tetranuclear CuI Complexes: Thermochromism and Structural Characterization*
P. Boden, P. Di Martino-Fumo, J. M. Busch, **F. R. Rehak**, S. Steiger, O. Fuhr, M. Nieger, D. Volz, W. Klopper, S. Bräse, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 5439.
- *Highly soluble fluorine containing Cu^I AlkylPyrPhos TADF complexes*
J. M. Busch, D. M. Zink, P. Di Martino-Fumo, **F. R. Rehak**, P. Boden, S. Steiger, O. Fuhr, M. Nieger, W. Klopper, M. Gerhards, S. Bräse, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 15687–15698.
- *Including dispersion in density functional theory for adsorption on flat oxide surfaces, in metal–organic frameworks and in acidic zeolites*
F. R. Rehak, G. Piccini, M. Alessio, J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 7577–7585.

Abdruckgenehmigungen

Einige Teile dieser Arbeit wurden bereits in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht. Die Abdruckgenehmigungen wurde vom jeweiligen Rechteinhaber eingeholt:

- Kapitel 5 und Abbildung 5.1: Reprinted (adapted) with permission from: *Highly soluble fluorine containing Cu^I AlkylPyrPhos TADF complexes*, J. M. Busch, D. M. Zink, P. Di Martino-Fumo, **F. R. Rehak**, P. Boden, S. Steiger, O. Fuhr, M. Nieger, W. Klopper, M. Gerhards, S. Bräse, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 15687–15698. Nach CC-BY-NC 3.0 Lizenz.
- Kapitel 7 und Abbildungen 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5, 7.8, 7.9, 7.10, 7.11 und 7.12 Reprinted (adapted) with permission from: *Investigation of Luminescent Triplet States in Tetranuclear Cu^I Complexes: Thermochromism and Structural Characterization*, P. Boden, P. Di Martino-Fumo, J. M. Busch, **F. R. Rehak**, S. Steiger, O. Fuhr, M. Nieger, D. Volz, W. Klopper, S. Bräse, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 5439. Copyright 2021 John Wiley & Sons.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Wim Klopper für die vielen Diskussionen und die Freiheiten bei der Ausarbeitung meiner Dissertation. Ich konnte mich stets auf deine Unterstützung bei Problemen jeglicher Art verlassen. Ich bedanke mich auch bei Prof. Karin Fink für die Übernahme des Koreferats.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Mitgliedern der Abteilung für Theoretische Chemie. Ich erfreute mich immer sehr über die vielen Gespräche bei Kaffee und Kuchen oder am Mittagstisch. Zudem haben die vielen Runden am Krökeltisch für eine gute Ablenkung vom Arbeitsalltag gesorgt.

Unseren Systemadministratoren danke ich für Ihre Hilfestellungen und Unterstützungen bei dem Arbeiten mit unserem Netzwerk.

Meine Leidenschaft für die Naturwissenschaften verdanke ich meiner Familie. Sie hat mich immer unterstützt und mir den Weg bis hierher zu kommen ermöglicht.

Meiner Freundin Mirna danke ich für die vielen aufbauenden Wort beim Schreiben dieser Arbeit. Wenn meine Zerstreuung mal wieder zunahm, hat sie immer gut auf mich aufgepasst.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Bauri, R. B. Choudhary, G. Mandal, *J. Mater. Sci.* **2021**, *56*, 18837–18866, DOI: 10 . 1007/s10853-021-06503-y.
- [2] *Photoluminescent Materials and Electroluminescent Devices*, (Hrsg.: N. Armaroli, H. J. Bolink), Springer International Publishing, Cham, **2017**, DOI: 10 . 1007/978-3-319-59304-3.
- [3] C. H. Kim, *Inf. Disp.* **2021**, *37*, 14–16, DOI: 10 . 1002/MSID . 1177.
- [4] M. H. Prosenč, M. M. Kappes, G. Niedner-Schatteburg, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15018–15019, DOI: 10 . 1002/CHEM . 202103666.
- [5] J. P. Perdew, M. Levy, **1997**.
- [6] G. Zhang, C. B. Musgrave, *J. Phys. Chem.* **2007**, *111*, 1554–1561, DOI: 10 . 1021 / JP0616330.
- [7] M. Casida, M. Huix-Rotllant, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 287–323, DOI: 10 . 1146/annurev-physchem-032511-143803.
- [8] C. Adamo, D. Jacquemin, S. Adamo, C. Adamo ab, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 845–856, DOI: 10 . 1039/C2CS35394F.
- [9] A. D. Laurent, D. Jacquemin, *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 2019–2039, DOI: 10 . 1002/QUA . 24438.
- [10] X. Blase, I. Duchemin, D. Jacquemin, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1022–1043, DOI: 10 . 1039/c7cs00049a.
- [11] D. Golze, M. Dvorak, P. Rinke, *Front. Chem.* **2019**, *7*, DOI: 10 . 3389/fchem . 2019 . 00377.
- [12] C. Faber, P. Boulanger, C. Attaccalite, I. Duchemin, X. Blase, *Philos. Trans. Royal Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* **2014**, *372*, DOI: 10 . 1098/RSTA . 2013 . 0271.
- [13] C. Holzer, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 101101, DOI: 10 . 1063/1 . 5051028.
- [14] E. E. Salpeter, H. A. Bethe, *Phys. Rev.* **1951**, *84*, 1232, DOI: 10 . 1103/PhysRev . 84 . 1232.
- [15] G. Strinati, *Riv. Nuovo Cimento* **1988**, *11*, 1–86, DOI: 10 . 1007/BF02725962.
- [16] K. Krause, W. Klopper, *J. Comput. Chem.* **2017**, *38*, 383–388, DOI: 10 . 1002/JCC . 24688.
- [17] C. Holzer, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 204116, DOI: 10 . 1063/1 . 5094244.
- [18] C. Holzer, „Die GW-Methode und Bethe-Salpeter-Gleichung in der Quantenchemie: Theorie und Anwendung“, Diss., Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2019**, DOI: 10 . 5445/IR/1000095752.
- [19] X. Leng, F. Jin, M. Wei, Y. Ma, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2016**, *6*, 532–550, DOI: 10 . 1002/wcms . 1265.

- [20] X. Blase, I. Duchemin, D. Jacquemin, P. F. Loos, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 7371–7382, DOI: 10.1021/acs.jpcllett.0c01875.
- [21] S. Hirata, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 291–299, DOI: 10.1016/S0009-2614(99)01149-5.
- [22] M. J. Peach, M. J. Williamson, D. J. Tozer, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3578–3585, DOI: 10.1021/CT200651R.
- [23] L. Hedin, *Phys. Rev.* **1965**, *139*, A796, DOI: 10.1103/PhysRev.139.A796.
- [24] H. Kuzmany, *Solid-State Spectroscopy*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2009**, S. 1–554, DOI: 10.1007/978-3-642-01479-6.
- [25] F. J. Dyson, *Phys. Rev.* **1949**, *75*, 1736–1755, DOI: 10.1103/PhysRev.75.1736.
- [26] F. J. Dyson, *Phys. Rev.* **1949**, *75*, 486, DOI: 10.1103/PhysRev.75.486.
- [27] D. Bohm, D. Pines, *Phys. Rev.* **1951**, *82*, 625, DOI: 10.1103/PhysRev.82.625.
- [28] D. Pines, D. Bohm, *Phys. Rev.* **1952**, *85*, 338, DOI: 10.1103/PhysRev.85.338.
- [29] E. Rebolini, J. Toulouse, A. Savin, in *Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Electronic Structure and Reactivity*, (Hrsg.: S. K. Ghosh, P. K. Chattaraj), **2013**, <http://arxiv.org/abs/1304.1314>.
- [30] M. J. van Setten, F. Weigend, F. Evers, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 232–246, DOI: 10.1021/ct300648t.
- [31] X. Gui, C. Holzer, W. Klopper, *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 2127–2136, DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00014.
- [32] H. N. Rojas, R. W. Godby, R. J. Needs, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 1827, DOI: 10.1103/PhysRevLett.74.1827.
- [33] R. W. Godby, M. Schlüter, L. J. Sham, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 10159, DOI: 10.1103/PhysRevB.37.10159.
- [34] X. Blase, C. Attaccalite, V. Olevano, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 115103, DOI: 10.1103/PhysRevB.83.115103.
- [35] M. J. van Setten, F. Caruso, S. Sharifzadeh, X. Ren, M. Scheffler, F. Liu, J. Lischner, L. Lin, J. R. Deslippe, S. G. Louie, C. Yang, F. Weigend, J. B. Neaton, F. Evers, P. Rinke, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 5665–5687, DOI: 10.1021/acs.jctc.5b00453.
- [36] R. M. Martin, L. Reining, D. M. Ceperley, *Interacting Electrons: Theory and Computational Approaches*, Cambridge University Press, New York, **2016**.
- [37] M. Giantomassi, M. Stankovski, R. Shaltaf, M. Grüning, F. Bruneval, P. Rinke, G. M. Rignanese, *Phys. Status Solidi (B) Basic Res.* **2011**, *248*, 275–289, DOI: 10.1002/PSSB.201046094.
- [38] D. Golze, J. Wilhelm, M. J. van Setten, P. Rinke, *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 4856–4869, DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00458.
- [39] G. Onida, L. Reining, A. Rubio, *Rev. Mod. Phys.* **2002**, *74*, 601, DOI: 10.1103/RevModPhys.74.601.
- [40] L. Tebben, C. Mück-Lichtenfeld, G. Fernández, S. Grimme, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5864–5873, DOI: 10.1002/CHEM.201604651.

- [41] H. W. Qi, H. R. Leverentz, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem.* **2013**, *117*, 4486–4499, DOI: 10.1021/jp401463f.
- [42] N. J. Mayhall, K. Raghavachari, *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 2669–2675, DOI: 10.1021/ct300366e.
- [43] J. Chmela, M. E. Harding, D. Matioszek, C. E. Anson, F. Breher, W. Klopper, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 37–45, DOI: 10.1002/cphc.201500626.
- [44] W. Gentsch in Proceedings - 1st IEEE/ACM International Symposium on Cluster Computing and the Grid, CCGRID, **2001**, S. 35–36, DOI: 10.1109/CCGRID.2001.923173.
- [45] D. G. Feitelson, L. Rudolph, U. Schwiegelshohn, K. C. Sevcik, P. Wong, Theory and practice in parallel job scheduling, **1997**, DOI: 10.1007/3-540-63574-2_14.
- [46] Sun Grid Engine - a facility for executing UNIX jobs on remote machines (Abgerufen am 28. April 2022), <http://gridscheduler.sourceforge.net/htmlman/manuals.html>.
- [47] T. Janz, Computergestütztes Durchsuchen des Konformationsraums flexibler binuklearer Metallkomplexe, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Physikalische Chemie, **2022**.
- [48] TURBOMOLE V7.5 2020, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <https://www.turbomole.org>.
- [49] H. Yersin in Proc. SPIE 5214, Organic Light-Emitting Materials and Devices VII, *Bd. 5214*, (Hrsg.: Z. H. Kafafi, P. A. Lane), **2004**, S. 124, DOI: 10.1117/12.510009.
- [50] D. S. M. Ravinson, M. E. Thompson, *Mater. Horizons* **2020**, *7*, 1210–1217, DOI: 10.1039/D0MH00276C.
- [51] J. Eng, T. J. Penfold, *Chem. Rec.* **2020**, *20*, 831–856, DOI: 10.1002/TCR.202000013.
- [52] I. Lyskov, C. M. Marian, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 21145–21153, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06187.
- [53] J. Gibson, A. P. Monkman, T. J. Penfold, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 2956–2961, DOI: 10.1002/cphc.201600662.
- [54] J.-H. Jia, D. Liang, R. Yu, X.-L. Chen, L. Meng, J.-F. Chang, J.-Z. Liao, M. Yang, X.-N. Li, C.-Z. Lu, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 620–629, DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b04585.
- [55] M. Wallesch, D. Volz, D. M. Zink, U. Schepers, M. Nieger, T. Baumann, S. Bräse, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6578–6590, DOI: 10.1002/CHEM.201402060.
- [56] J. M. Busch, D. S. Koshelev, A. A. Vashchenko, O. Fuhr, M. Nieger, V. V. Utochnikova, S. Bräse, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 2315–2332, DOI: 10.1021/ACS.INORGCHEM.0C03187.
- [57] H. Yersin, R. Czerwieniec, M. Z. Shafikov, A. F. Suleymanova, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 3508–3535, DOI: 10.1002/CPHC.201700872.
- [58] A. Szabo, N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dova, New York, **1989**.
- [59] A. Schinabeck, J. Chen, L. Kang, T. Teng, H. H. H. Homeier, A. F. Suleymanova, M. Z. Shafikov, R. Yu, C.-Z. Lu, H. Yersin, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 4392–4404, DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b00671.

- [60] R. A. Kendall, H. A. Früchtl, *Theor. Chem. Accounts* 1997 97:1 **1997**, 97, 158–163, DOI: 10.1007/S002140050249.
- [61] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 51–57, DOI: 10.1016/J.CPLETT.2004.06.011.
- [62] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1998**, 102, 346, DOI: 10.1063/1.469408.
- [63] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 362, 511–518, DOI: 10.1016/S0009-2614(02)01084-9.
- [64] R. P. Xu, Y. Q. Li, J. X. Tang, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 9116–9142, DOI: 10.1039/C6TC03230C.
- [65] K. Albrecht, K. Matsuoka, K. Fujita, K. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 5677–5682, DOI: 10.1002/ANIE.201500203.
- [66] M. J. Leidl, F.-R. Küchle, H. A. Mayer, L. Wesemann, H. Yersin, *J. Phys. Chem.* **2013**, 117, 11823–11836, DOI: 10.1021/jp402975d.
- [67] J. M. Busch, D. M. Zink, P. Di Martino-Fumo, F. R. Rehak, P. Boden, S. Steiger, O. Fuhr, M. Nieger, W. Klopper, M. Gerhards, S. Bräse, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 15687–15698, DOI: 10.1039/c9dt02447f.
- [68] TURBOMOLE V7.4 2019, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <https://www.turbomole.org>.
- [69] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865, DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [70] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 891, DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.891.
- [71] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158, DOI: 10.1063/1.478522.
- [72] H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2622–2652, DOI: 10.1016/J.CCR.2011.01.042.
- [73] M. Wallesch, A. Verma, C. Fléchon, H. Flügge, D. M. Zink, S. M. Seifermann, J. M. Navarro, T. Vitova, J. Göttlicher, R. Steininger, L. Weinhardt, M. Zimmer, M. Gerhards, C. Heske, S. Bräse, T. Baumann, D. Volz, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 16400–16405, DOI: 10.1002/CHEM.201603847.
- [74] M. Klein, N. Rau, M. Wende, J. Sundermeyer, G. Cheng, C. M. Che, A. Schinabeck, H. Yersin, *Chem. Mater.* **2020**, 32, 10365–10382, DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c02683.
- [75] M. Osawa, M. Hashimoto, I. Kawata, M. Hoshino, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 12446–12455, DOI: 10.1039/C7DT02460F.
- [76] H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 746–784, DOI: 10.1002/ANIE.201405936.
- [77] P. J. Boden, „Investigation of the excited state dynamics of transition metal complexes by time-resolved step-scan FTIR and luminescence spectroscopy“, Diss., Technische Universität Kaiserslautern, **2022**, DOI: 10.26204/KLUEDO/6770.

- [78] J. M. Busch, „Synthese von Kupfer(I)- und Silber(I)-Komplexen zur Untersuchung kooperativer Effekte und Anwendung in OLEDs“, Diss., Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Berlin.
- [79] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie: Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstrukturen; 129 Tabellen*, Georg Thieme Verlag, **2005**.
- [80] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104, DOI: 10.1063/1.3382344.
- [81] S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9955–9964, DOI: 10.1002/CHEM.201200497.
- [82] O. Anatole Von Lilienfeld, A. Tkatchenko, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 234109, DOI: 10.1063/1.3432765.
- [83] P. Boden, P. Di Martino-Fumo, J. M. Busch, F. R. Rehak, S. Steiger, O. Fuhr, M. Nieger, D. Volz, W. Klopper, S. Bräse, *Chemistry* **2021**, *27*, 5439, DOI: 10.1002/chem.202004539.
- [84] H. D. Hardt, A. Pierre, *Z. anorg. allg. Chem.* **1973**, *402*, 107–112, DOI: 10.1002/zaac.19734020113.
- [85] F. De Angelis, S. Fantacci, A. Sgamellotti, E. Cariati, R. Ugo, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10576–10584, DOI: 10.1021/ic061147f.
- [86] M. Vitale, W. E. Palke, P. C. Ford, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8329–8336, DOI: 10.1021/j100200a023.
- [87] S. Nagaoka, Y. Ozawa, K. Toriumi, M. Abe, *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 1101–1104, DOI: 10.1246/CL.180435.
- [88] Z. J. Lv, P. N. Jin, Y. H. Wang, X. B. Wei, G. Yang, *J. Clust. Sci.* **2015**, *26*, 1389–1401, DOI: 10.1007/s10876-014-0821-2.
- [89] S. Perruchas, X. F. Goff, S. Maron, I. Maurin, F. Guillen, A. Garcia, T. Gacoin, J. P. Boilot, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10967–10969, DOI: 10.1021/JA103431D.
- [90] S. Perruchas, C. Tard, X. F. Le Goff, A. Fargues, A. Garcia, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10682–10692, DOI: 10.1021/ic201128a.
- [91] Q. Benito, X. F. Le Goff, G. Nocton, A. Fargues, A. Garcia, A. Berhault, S. Kahlal, J. Y. Saillard, C. Martineau, J. Trébosc, T. Gacoin, J. P. Boilot, S. Perruchas, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4483–4494, DOI: 10.1021/ACS.INORGCHEM.5B00321.
- [92] Z. Liu, P. I. Djurovich, M. T. Whited, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 230–236, DOI: 10.1021/ic2015226.
- [93] E. I. Musina, A. V. Shamsieva, I. D. Strel'nik, T. P. Gerasimova, D. B. Krivolapov, I. E. Kolesnikov, E. V. Grachova, S. P. Tunik, C. Bannwarth, S. Grimme, S. A. Katsyuba, A. A. Karasik, O. G. Sinyashin, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2250–2260, DOI: 10.1039/c5dt03346b.
- [94] A. V. Shamsieva, I. E. Kolesnikov, I. D. Strel'nik, T. P. Gerasimova, A. A. Kalinichev, S. A. Katsyuba, E. I. Musina, E. Lähderanta, A. A. Karasik, O. G. Sinyashin, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 25863–25870, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b07603.
- [95] M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 11–24.
- [96] R. P. Bell, *Proc. Royal Soc. London. Ser. Math. Phys. Sci.* **1936**, *154*, 414–429, DOI: 10.1098/rspa.1936.0060.
- [97] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334–338, DOI: 10.1021/ja01607a027.