

**Platin(II)- und Iridium(III)-Triplet-Emitter für
OLED-Anwendungen –
Detaillierte Charakterisierung ihrer
Lumineszenzeigenschaften**



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV – Chemie und Pharmazie –
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Tobias Fischer

aus Rimbach

Regensburg, 2010

Promotionsgesuch eingereicht am 27.10.2010

Die Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. H. Yersin am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Regensburg.

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. G. Schmeer, Vorsitzender
Prof. Dr. H. Yersin, 1. Gutachter
Prof. Dr. B. Dick, 2. Gutachter
Prof. Dr. J. Daub

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Kozhevnikov, D. N.; Kozhevnikov V. N.; Ustinova, M. M.; Santoro, A.; Bruce, D. W.; König, B.; Czerwieniec, R.; Fischer, T.; Zabel, M.; Yersin, H.

Synthesis of Cyclometallated Platinum Complexes with Substituted Thienylpyridines and Detailed Characterization of Their Luminescence Properties

Inorganic Chemistry **2009**, *48*, 4179 – 4189.

Fischer, T.; Czerwieniec, R.; Hofbeck, T.; Osminina, M. M.; Yersin, H.

*Triplet State Properties of a Red Light Emitting [Pt(*s*-thpy)(acac)] Compound*

Chemical Physics Letters **2010**, *486*, 53 – 59.

Yersin, H.; Rausch, A. F.; Czerwieniec, R.; Hofbeck, T.; Fischer, T.

The Triplet-State of Organo-Transition Metal Compounds – Triplet and Singlet Harvesting for Efficient OLEDs

Coordination Chemistry Reviews, im Druck.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Grundlagen organischer Leuchtdioden – OLEDs	9
2.1	Aufbau und Funktionsprinzip einer einfachen OLED.....	9
2.2	Optimierte OLED-Architektur und OLED-Materialien.....	14
2.3	Klassifizierung von OLEDs.....	22
2.4	Effizienz von OLEDs.....	26
2.5	Spinstatistik und Exzitonenbildung.....	30
2.6	Vergleich von organischen und metallorganischen OLED-Emittern – <i>Triplet-Harvesting</i>	34
3	Metallorganische Triplett-Emitter	37
3.1	Elektronische Zustände und Singulett-Triplett-Aufspaltung.....	37
3.2	Spin-Bahn-Kopplung und Nullfeldaufspaltung.....	39
3.3	Radiative Raten der Triplett-Unterniveaus.....	43
4	Theoretische Grundlagen zur Spektroskopie	45
4.1	Schwingungssatellitenstruktur.....	45
4.1.1	Franck-Condon-Aktivität.....	45
4.1.2	Herzberg-Teller-Aktivität.....	48
4.2	Spin-Gitter-Relaxation.....	51
4.2.1	Direkter Prozess.....	52
4.2.2	Orbach-Prozess.....	53
4.2.3	Raman-Prozess.....	54
4.3	Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer.....	55
4.4	Shpol'skii-Matrix Spektroskopie.....	57
5	Festkörperstrukturen	59

5.1	Festkörperstruktur von [Pt(thpy)(acac)].....	59
5.2	Festkörperstruktur von [Pt(L1)(acac)]	62
5.3	Festkörperstruktur von [Ir(thpy) ₂ (acac)]	65
6	Photophysikalische Charakterisierung der cyclometallierten Pt(II)- und Ir(III)-Acetylacetonat-Komplexe	69
6.1	Untersuchungen an [Pt(thpy)(acac)]	69
6.1.1	Photophysik bei Raumtemperatur und bei 77 K	69
6.1.2	Elektronische Ursprünge	73
6.1.3	Zeitintegrierte Gesamtemissionsspektren	76
6.1.4	Zeitintegriertes Triplett-Anregungsspektrum.....	81
6.1.5	Singulett-Anregungsspektrum.....	83
6.1.6	Messungen unter Magnetfeld	85
6.1.7	Abklingverhalten der Emission und zeitaufgelöste Emissionsspektren.....	92
6.1.8	Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer	98
6.1.9	Abklingverhalten der Emission unter Magnetfeld	102
6.1.10	Energieniveauschema.....	105
6.2	Untersuchungen an [Pt(L1)(acac)]	107
6.2.1	Photophysik bei Raumtemperatur und bei 77 K	107
6.2.2	Verschiedene Einbaulagen	111
6.2.3	Lagenselektives Gesamtemissions- und Anregungsspektrum	112
6.2.4	Messungen unter Magnetfeld	115
6.2.5	Abklingverhalten der Emission.....	118
6.2.6	Energieniveauschema.....	121
6.3	Untersuchungen an [Pt(L2)(acac)]	123
6.3.1	Photophysik bei Raumtemperatur und bei 77 K	123
6.3.2	Verschiedene Einbaulagen	127
6.3.3	Lagenselektives Gesamtemissions- und Anregungsspektrum	128
6.3.4	Messungen unter Magnetfeld	131
6.3.5	Abklingverhalten der Emission.....	134
6.3.6	Energieniveauschema.....	138
6.4	Untersuchungen an [Ir(thpy) ₂ (acac)].....	140

6.4.1	Photophysik bei Raumtemperatur und bei 77 K.....	140
6.4.2	Tieftemperaturspektrum und elektronische Ursprünge	144
6.4.3	Zeitintegrierte Gesamemissionsspektren	148
6.4.4	Abklingverhalten der Emission	151
6.4.5	Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer	152
6.4.6	Energieniveauschema	155
6.5	Untersuchungen an $[\text{Ir}(\text{L}1)_2(\text{acac})]$	157
6.5.1	Photophysik bei Raumtemperatur und bei 77 K.....	157
6.5.2	Tieftemperaturspektrum und elektronische Ursprünge	161
6.5.3	Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer	164
6.5.4	Energieniveauschema	166
7	Charakterisierung der Übergänge und vergleichende Diskussion von Komplexen	168
8	Experimentalteil.....	177
8.1	Synthese cyclometallierter Pt(II)-Komplexe	177
8.1.1	$[\text{Pt}(2\text{-}(2\text{-thienyl})\text{pyridinato-}N,C^{3'})_2(\text{acac})]: [\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$	179
8.1.2	$[\text{Pt}(5\text{-phenyl-}2\text{-}(2\text{-thienyl})\text{cyclopenteno}[c]\text{pyridinato-}N,C^{3'})_2(\text{acac})]:$ $[\text{Pt}(\text{L}1)(\text{acac})]$	180
8.1.3	$[\text{Pt}(5,2\text{-bis}(2\text{-thienyl})\text{pyridinato-}N,C^{3'})_2(\text{acac})]: [\text{Pt}(\text{L}2)(\text{acac})]$	182
8.2	Synthese cyclometallierter Ir(III)-Komplexe.....	184
8.2.1	$[\text{Ir}(2\text{-}(2\text{-thienyl})\text{pyridinato-}N,C^{3'})_2(\text{acac})]: [\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$	185
8.2.2	$[\text{Ir}(5\text{-phenyl-}2\text{-}(2\text{-thienyl})\text{cyclopenteno}[c]\text{pyridinato-}N,C^{3'})_2(\text{acac})]:$ $[\text{Ir}(\text{L}1)_2(\text{acac})]$	186
8.3	Röntgenstrukturanalyse	187
8.4	Probenpräparation	189
8.5	Technische Ausstattung	190
8.5.1	Standard Messapparaturen	190
8.5.2	Tieftemperatur Messapparaturen	194
8.5.3	Anregungslichtquellen	197
8.5.4	Kryostaten	198

8.5.5 Monochromatoren	200
8.5.6 Detektoren	200
9 Zusammenfassung.....	202
10 Literaturverzeichnis.....	212
Danksagung.....	225

1 Einleitung

Metallorganische Verbindungen sind bereits seit dem 18. Jahrhundert bekannt. Im Jahre 1760 wurde von Cadet in einer Pariser Militärapotheke die erste metallorganische Verbindung, die so genannte „*Cadetsche Flüssigkeit*“, mit der Summenformel $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$ synthetisiert [1]. Vom ersten metallorganischen Platinkomplex wurde erstmals 1827 berichtet. Diese Verbindung wird als Zeise-Salz bezeichnet und stellt einen Olefinkomplex der Summenformel $\text{Na}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ dar [2].

Viele dieser metallorganischen Verbindungen zeichnen sich unter anderem durch ihre besonderen photophysikalischen Eigenschaften aus und sind dadurch in den Fokus der Forschung gerückt. Insbesondere wurden in den letzten 20 Jahren phosphoreszierende Komplexverbindungen, so genannte Triplett-Emitter, intensiv untersucht. Wegen der vielfältigen Variationsmöglichkeiten von Zentralion und Ligand weisen Triplett-Emitter ein enormes Potential für technische Anwendungen auf. Typische Einsatzgebiete sind die Verwendung als optische Chemosensoren [3-10], Photokatalysatoren [11-15], Materialien für *Bioimaging* [16-18] oder in Farbstoff-Solarzellen [19-24]. Von besonderem Interesse ist der Einsatz von Triplett-Emittern als elektrolumineszierende Emitter in hocheffizienten OLEDs (*organic light-emitting devices* oder *organic light-emitting diodes*) [25-37]. Die im Zentrum der derzeitigen Forschung auf diesem Gebiet stehenden Emitter weisen oftmals sehr hohe Emissionsquantenausbeuten und relativ kurze Emissionslebensdauern auf. Ausschlaggebend dafür ist die durch das Schwermetallzentrum induzierte Spin-Bahn-Kopplung. Die Kombination aus hoher Emissionsquantenausbeute und kurzer Emissionslebensdauer macht diese Verbindungsklasse besonders attraktiv für den Einsatz in opto-elektronischen Bauteilen. OLEDs stellen eine neue, attraktive Technologie für Displays und Beleuchtung dar. Displays, basierend auf OLEDs, weisen eine Reihe von Vorteilen gegenüber herkömmlichen LEDs (lichtemittierenden Dioden) auf. Zu diesen Vorteilen gehören zum Beispiel eine sehr gute Lichtausbeute, die Möglichkeit, das Bauteil sehr dünn, flexibel und transparent zu fertigen, ein geringes Gewicht, ein geringer Energieverbrauch, eine geringe Betriebsspannung, sehr schnelle Ansprechzeiten, eine große Blickwinkelunabhängigkeit des Displays sowie eine kostengünstige und nahezu beliebig skalierbare Fertigung. Durch die Vielzahl dieser Vorteile ergibt sich ein sehr

breites Spektrum für den Einsatz dieser Displays auf OLED-Basis. Beispielsweise können hochauflösende Flachbildschirme, PKW-Frontlichter oder Flächenstrahler zur Raumbeleuchtung hergestellt werden. Flexible, aufrollbare Displays können für den Einsatz in *electronic newspapers* Verwendung finden. Bereits heute werden z.B. in Mobiltelefonen, tragbaren *Audio-Playern* oder Autoradios OLED-Displays anstatt der herkömmlichen LCD (*liquid crystal display*) Technologie verbaut.

Besonders hervorzuheben ist der geringe Energieverbrauch der OLEDs. Für Beleuchtung wird momentan in Europa ca. 25 % des gesamten elektrischen Energieverbrauchs aufgewandt [38]. Herkömmliche Glühlampen und Leuchtstoffröhren wandeln nur ca. 5 % bzw. 20 % der elektrischen Leistung in Licht um. Um den Energieverbrauch zu senken, sind neue Technologien gefragt, die Licht effizienter erzeugen als herkömmliche Glühlampen oder Leuchtstoffröhren. Bei Beleuchtung auf Basis von OLEDs erfolgt die Lichtemission auf „kalte“ Weise. Ein Elektron und ein Loch werden an den Elektroden ins Device injiziert und bei ihrer Rekombination am Emitter wird ein Photon emittiert. Dieser Prozess erlaubt wesentlich höhere Effizienzen (theoretisch bis zu 100 %), als man sie mit den bislang verwendeten Beleuchtungsmitteln erzielen kann. Nach Angaben des amerikanischen Marktforschungsinstituts *NanoMarkets* soll 2015 der gesamte Weltmarkt für OLEDs bei 7.7 Milliarden US-Dollar liegen. Davon werden 2.5 Milliarden US-Dollar auf die Display-Sparte entfallen, 5.2 Milliarden US-Dollar werden im Bereich Beleuchtung umgesetzt werden [39].

Trotz des rapide wachsenden Markts für OLEDs sind noch weitere große Anstrengungen nötig, um diese Technologie zur endgültigen Marktreife zu führen. Noch altern blaue, grüne und rote Pixel unterschiedlich schnell, was zu Farbverzerrungen des Gesamtbildes führt. Es werden stabile, tiefblaue phosphoreszierende Emittersubstanzen benötigt, um akzeptable Device-Lebensdauern von 10000 Stunden und mehr zu erzielen. Rot phosphoreszierende Emitter müssen häufig hinsichtlich ihrer oft immer noch zu geringen Emissionsquantenausbeute optimiert werden. Zudem müssen die Produktionskosten noch deutlich gesenkt werden. Für die Herstellung möglichst effizienter Devices ist es notwendig, passende Emittermaterialien zu finden und deren Eigenschaften genau zu kennen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mögliche Emittermaterialien auf Basis verzerrt quadratisch-planarer Pt(II)-Acetylacetonat- und verzerrt oktaedrisch koordinierter

Ir(III)-Acetylacetonat-Komplexe detailliert charakterisiert (Strukturformeln siehe Abbildung 1):

- [Pt(2-(2-thienyl)pyridinato-N,C^{3'})(acac)] ([Pt(thpy)(acac)])
- [Pt(5-phenyl-2-(2-thienyl)cyclopenteno[c]pyridinato-N,C^{3'})(acac)]
([Pt(L1)(acac)])
- [Pt(5,2-bis(2-thienyl)pyridinato-N,C^{3'})(acac)] ([Pt(L2)(acac)])
- [Ir(2-(2-thienyl)pyridinato-N,C^{3'})₂(acac)] ([Ir(thpy)₂(acac)])
- [Ir(5-phenyl-2-(2-thienyl)cyclopenteno[c]pyridinato-N,C^{3'})₂(acac)]
([Ir(L1)₂(acac)])

Diese Verbindungen stellen eine Serie von Komplexen dar, deren gemeinsame Merkmale das dem chromophoren Liganden zugrunde liegende 2-(2-Thienyl)pyridin-Fragment (thpy) sowie der Hilfsligand (nicht-chromophorer Ligand) Acetylacetonat (acac) sind. Im Falle der Komplexe [Pt(L1)(acac)] und [Pt(L2)(acac)] soll der Einfluss des jeweiligen Substituenten am 2-(2-Thienyl)pyridin-Fragment auf die elektronische Struktur des emittierenden Zustands untersucht werden und Vergleiche mit dem unsubstituierten Komplex [Pt(thpy)(acac)] werden gemacht. Bei den beiden Pt(II)/Ir(III)-"Pärchen" [Pt(thpy)(acac)]/[Ir(thpy)₂(acac)] und [Pt(L1)(acac)]/[Ir(L1)₂(acac)] wird der Einfluss des Zentralmetalls und der Koordinationsgeometrie auf den emittierenden Triplett-Zustand untersucht.

Die eingehende photophysikalische Charakterisierung des emittierenden Triplett-Zustands der Komplexe erfolgt mittels optischer Spektroskopie in Lösung, in einer polymeren Matrix bzw. in polykristallinen Shpol'skii- oder Shpol'skii-ähnlichen Matrizen. Dazu werden Methoden der optischen Spektroskopie, wie die Messung von Absorptions-, Emissions- und Anregungsspektren, herangezogen. Emissionsspektren können zeitintegriert und zeitaufgelöst registriert werden. Aussagen über die Relaxationsdynamik des emittierenden Triplett-Zustands können mittels zeitauflösender Experimente und Emissionslebensdauer-messungen getroffen werden. Auch ist es möglich, die physikalischen Parameter Temperatur und magnetische Flussdichte zwischen 1.2 K und 300 K beziehungsweise 0 T und 10 T zu variieren. Durch die Kombination dieser spektroskopischen Methoden können Parameter wie beispielsweise die Lage des Emissionsmaximums, Emissionsquantenausbeute, Emissionslebensdauer

und Nullfeldaufspaltung der Triplett-Unterniveaus der einzelnen Komplexe bestimmt werden. Sie stellen wichtige Größen dar, mit deren Hilfe eine erste Aussage über die Eignung eines Emitters für den Einsatz in effizienten OLEDs getroffen werden kann [40, 41].

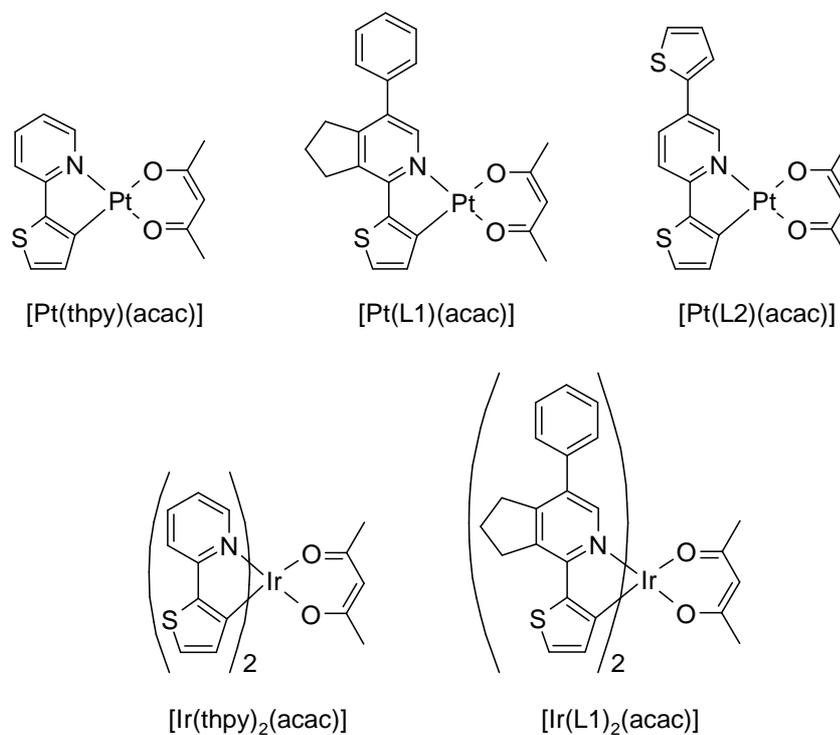


Abbildung 1: Strukturformeln der detailliert untersuchten cyclometallierten Pt(II)- und Ir(III)-Komplexe.

2 Grundlagen organischer Leuchtdioden – OLEDs

Dieses Kapitel gibt eine kurze Einführung in den Device-Aufbau und die Funktionsweise organischer lichtemittierender Dioden (*organic light-emitting devices* oder *organic light-emitting diodes*, OLEDs), da diese Technologie eine potentielle Anwendung für die in dieser Arbeit diskutierten Pt(II)- und Ir(III)-Komplexe darstellt. Zudem werden häufig verwendete OLED-Materialien kurz vorgestellt, und ein Überblick über die wichtigsten Klassen von OLEDs wird gegeben. Des Weiteren wird in diesem Abschnitt auf die Bildung der Exzitonen, den Energietransfer zwischen Exziton und Emitter sowie auf das Konzept des *Triplet-Harvesting* eingegangen.

2.1 Aufbau und Funktionsprinzip einer einfachen OLED

Organische lichtemittierende Dioden (OLEDs) stellen Bauteile dar, die aus dünnen, zumeist amorphen organischen Schichten aufgebaut sind, welche sich zwischen zwei Elektroden befinden (siehe Abbildung 2). Die Schichten können dabei durch Vakuumsublimation oder nass-chemisch, z.B. durch *Spin-Coating* oder *Inkjet-Printing*, aufgebracht werden. Legt man eine Spannung zwischen Kathode und Anode an, kann es zu einer Emission von Licht kommen. Dabei werden an der Kathode Elektronen und an der Anode Löcher¹ in das Bauteil injiziert. Das im Device vorherrschende elektrische Feld lässt Elektronen und Löcher aufeinander zu wandern, und es kommt zur Bildung von Exzitonen. Rekombinieren Elektron und Loch strahlend, führt dies zur Emission von Licht. Als Emittermaterialien können sowohl fluoreszierende als auch phosphoreszierende Verbindungen, so genannte „Triplet-Emitter“ (siehe Kapitel 2.6

¹ Bei „Löchern“, die auch als Defektelektronen bezeichnet werden, handelt es sich um Quasiteilchen mit einer positiven Ladung. Die HOMOs neutraler, organischer Moleküle sind normalerweise mit zwei Elektronen besetzt. Wird ein Elektron entfernt, z.B. indem es zur Anode transferiert wird, bleibt ein positiv geladenes Molekül (Radikalkation) zurück. Ein Loch besitzt eine positive Ladung, einen Spin (den des verbleibenden Elektrons), und es kann von HOMO zu HOMO benachbarter Moleküle wandern (zur Kathode). Dies erfolgt hauptsächlich in Form eines thermisch aktivierten „Hüpfprozesses“ mit einer spezifischen Lochmobilität. Der unbesetzte Loch-Zustand wird von einem Elektron aus dem HOMO eines neutralen Nachbarmoleküls aufgefüllt, wodurch das Loch zum Nachbarmolekül wandert. Effektiv ist dadurch ein Loch in Richtung Kathode gewandert.

und Kapitel 3), verwendet werden. Die Emissionswellenlänge der OLED kann bei Veränderung der Emittiermoleküle über den gesamten Spektralbereich variiert werden, und das Elektrolumineszenzspektrum stimmt in der Regel mit dem Photolumineszenzspektrum des Emittiermaterials überein. In Abbildung 2 ist der Aufbau einer einfachen OLED aus drei organischen Schichten skizziert. Anhand dieses Schemas soll im Folgenden der Aufbau einer OLED eingehender erläutert werden.

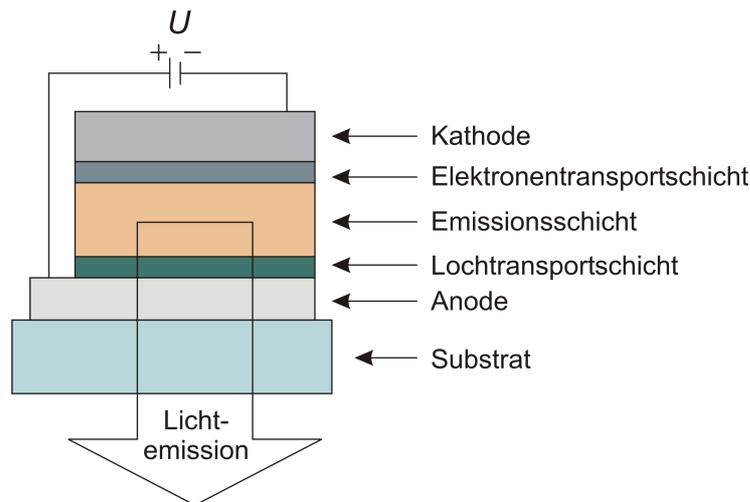


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer einfachen Dreischicht-OLED. Die Dicke des Devices einschließlich Kathode und Anode beträgt ohne das Glassubstrat etwa 300 nm.

Der Device-Aufbau einer OLED beginnt typischerweise mit einem Substrat aus Glas oder einem flexiblen Polymer, welches meistens mit einer transparenten, halbleitenden Indium-Zinn-Oxid (*indium tin oxide*, ITO) Schicht, die als Anode dient, beschichtet ist. Dabei handelt es sich um eine nicht-stöchiometrische Mischung aus In_2O_3 (90 - 80 %) und SnO_2 (10 - 20 %). An der Anode (Dicke ca. 100 nm) erfolgt die Injektion der Löcher ins Device. Auf die Anode folgt eine organische Lochtransportschicht (*hole-transport layer*, HTL; Dicke ca. 50 nm). Dafür finden sehr oft aromatische Amine Verwendung, die gute Lochleiter-Eigenschaften zeigen. Auch Triphenylmethane oder Phenylazomethine werden eingesetzt. Die folgende Emissionsschicht (*emission layer*, EML; Dicke ca. 40 nm) besteht entweder aus einem reinen lichtemittierenden organischen Polymer, kleinen Molekülen (*small molecules*; siehe Kapitel 2.3) oder aus einem Polymer-Matrixmaterial bzw. einem Matrixmaterial aus kleinen Molekülen, das

mit phosphoreszierenden metallorganischen Emittern dotiert ist. Bei den metallorganischen Verbindungen handelt es sich vor allem um Iridium(III)- oder Platin(II)-Komplexe, deren Emission aus dem Triplett-Zustand (Phosphoreszenz) erfolgt. Davon leitet sich auch die allgemein verwendete Bezeichnung „Triplett-Emitter“ ab. Durch die Verwendung dieser Schwermetallkomplexe lässt sich die interne Quantenausbeute von OLEDs aufgrund der Spinstatistik gegenüber der Verwendung von fluoreszierenden Emittern theoretisch um das vierfache steigern (siehe Kapitel 2.6 und Kapitel 3 sowie β -Faktor in Kapitel 2.4). Die Konzentration des Triplett-Emitters im organischen Matrixmaterial beträgt ca. 1 - 15 Gew.%, bevorzugt ca. 3 - 8 Gew.%. Höhere Emitterkonzentrationen wären theoretisch denkbar, sind jedoch in der Praxis nicht sinnvoll, weil eine zu hohe Emitterkonzentration zu Wechselwirkungen benachbarter Metallkomplexe führen kann. Daraus können Löschprozesse (*self-quenching*) wie z.B. Triplett-Triplett-Annihilation resultieren, die die Effizienz der OLED drastisch herabsetzen [42, 43]. Dies ist besonders bei Triplett-Emittern kritisch, da der emittierende Zustand, verglichen mit fluoreszierenden Emittern, relativ langlebig ist. Das Matrixmaterial in der Emissionsschicht sollte darüber hinaus noch eine gute Leitfähigkeit für beide Ladungsträger (Löcher und Elektronen) besitzen. Dies ist wünschenswert, damit die Rekombination der Exzitonen und die daraus resultierende Lichtemission idealerweise in der Mitte der Emissionsschicht stattfindet und nicht an einer ihrer Grenzflächen, was ebenfalls zu Effizienzverlusten führen würde [44]. Auf die Emissionsschicht folgt eine Elektronentransportschicht (*electron-transport layer*, ETL; Dicke ca. 20 nm), in welcher hauptsächlich Oxadiazole, Triazole, Triazine oder Metallchelate Verwendung finden. Abschließend wird eine Metall-Kathode aufgedampft (Dicke ca. 100 nm). Als Kathodenmaterialien verwendet man Materialien, die eine niedrige Austrittsarbeit für Elektronen aufweisen. Zum Einsatz kommen beispielsweise Al, Mg, Ca oder Legierungen wie z.B. Mg/Ag, Ca/Al oder Ba/Al. Für einen Überblick über gängige OLED-Materialien sei auf Kapitel 2.2 verwiesen.

Abbildung 3 zeigt das Energieniveauschema einer OLED, bestehend aus drei Schichten, bei angelegter Spannung.

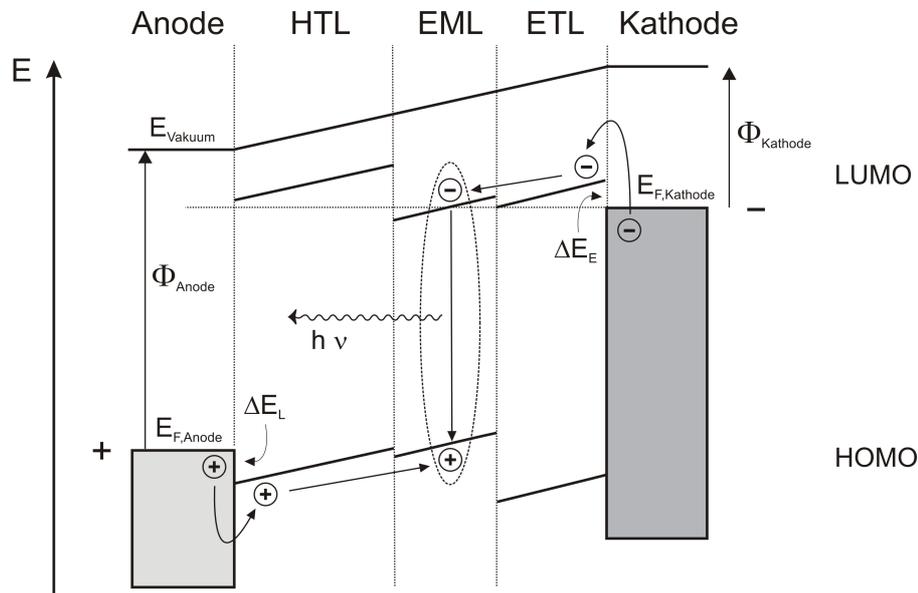


Abbildung 3: Vereinfachtes Energieniveauschema einer Dreischicht-OLED bei angelegter Spannung nach [44]. Durch die unterschiedlichen Lagen der Fermi-Energien von Anode ($E_{F,Anode}$) und Kathode ($E_{F,Kathode}$) bezüglich der HOMO- und LUMO-Energien der angrenzenden HTL (Lochtransportschicht, *hole-transport layer*) bzw. ETL (Elektronentransportschicht, *electron-transport layer*) entstehen an den Grenzflächen Barrieren für Löcher (ΔE_L) und Elektronen (ΔE_E). Die grundlegenden Prozesse sind die Ladungsträgerinjektion an Anode und Kathode, der Transport der Ladungsträger zur EML (Emissionsschicht, *emission layer*), die Bildung von Exzitonen und der radiative Zerfall der Exzitonen. Ebenfalls eingezeichnet sind die Austrittsarbeit der Elektronen an der Anode (Φ_{Anode}) und an der Kathode ($\Phi_{Kathode}$) sowie das Vakuumniveau (E_{Vakuum}). Es sei angemerkt, dass dieses hier vorgestellte Schema nicht für mit Triplett-Emittern dotierte EMLs gilt, sondern nur für EMLs, die zu 100 % z.B. aus einem lichtemittierenden Polymer aufgebaut sind.

OLEDs werden typischerweise mit Spannungen zwischen 2 V und 20 V betrieben. Durch die anliegende Betriebsspannung werden Löcher an der ITO-Anode in das HOMO (*highest occupied molecular orbital*) der angrenzenden HTL injiziert. ITO besitzt ein hohes Ionisationspotential ($\Phi_{Anode} = 4.5 - 4.8$ eV) und eignet sich deshalb zur Injektion positiver Ladungsträger [45]. An der Kathode mit geringer Austrittsarbeit für

Elektronen ($\Phi_{\text{Kathode}} = 2.9 \text{ eV}$ für eine Kathode aus Mg/Ag [45]) werden Elektronen ins LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) der ETL injiziert. Üblicherweise liegt die Energie des HOMOs der HTL unter der Fermi-Energie der ITO-Anode ($E_{\text{F,Anode}}$), die Energie des LUMOs über der Fermi-Energie der Kathode ($E_{\text{F,Kathode}}$). Daraus ergeben sich Injektionsbarrieren für Löcher (ΔE_{L}) und Elektronen (ΔE_{E}). Aufgrund der geringen Dicke der organischen Schichten (ca. 100 nm) zwischen den Elektroden liegt die elektrische Feldstärke im Device bereits bei niedrigen Betriebsspannungen in der Größenordnung von 10^6 V/cm . Derart hohe Feldstärken sind nötig, um die Injektionsbarrieren zu überwinden und Ladungsträger in die organischen Schichten zu injizieren. Den Ladungsträgern wird dadurch ein Tunneln durch die Barrieren ermöglicht. Die Barrieren können auch thermisch aktiviert überwunden werden. Löcher und Elektronen wandern nun, angetrieben durch das anliegende elektrische Feld, in Richtung der EML aufeinander zu. In amorphen Materialien sind die elektronischen Zustände der Moleküle quasi-lokalisiert und die Wellenfunktionen benachbarter Moleküle können nur schwach überlappen. Es kommt zu keiner Ausbildung von Energiebändern und delokalisierten Transport-Zuständen, wie man sie in anorganischen Halbleitern findet. Aus diesem Grund sind die Mobilitäten der Ladungsträger in den amorphen organischen Schichten einer OLED (HTL, EML, ETL) um Größenordnungen kleiner als in kristallinen Halbleitern. In den vorliegenden amorphen Systemen basiert der Ladungstransport überwiegend auf thermisch aktivierten Hüpfprozessen (vgl. Fußnote 1). Darüber hinaus weisen die organischen OLED-Materialien unterschiedliche Mobilitäten für Löcher und Elektronen auf. Die Mobilität der Löcher liegt bei ca. $10^{-7} - 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, die der Elektronen ist etwa 10 - 100-mal kleiner [40, 46, 47]. Die Löcher werden auch als Majoritätsladungsträger bezeichnet, da sie die größere Beweglichkeit besitzen.

Kommen sich Loch und Elektron in der EML genügend nahe, führt dies aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung zu einem gebundenen Elektron-Loch-Zustand, der als Exziton bezeichnet wird. Die in den amorphen OLED-Materialien gebildeten Exzitonen sind stark an ein Molekül gebunden und quasi-lokalisiert. Wegen seiner starken Lokalisation ist das Exziton einem angeregten Molekülzustand ähnlich. Das Exziton kann nun entweder wieder dissoziieren, strahlungslos relaxieren, durch Energietransfer relaxieren oder durch Emission eines Photons in den Grundzustand übergehen. Für weitere Details zur Exzitonbildung und Spinstatistik sei auf Kapitel 2.5 verwiesen.

Abschließend sei angemerkt, dass es sich bei dem oben beschriebenen Device nicht um ein optimiertes System handelt. Mit dieser einfachen Device-Architektur können in der Regel keine hohen Effizienzen erzielt werden. Verluste treten z.B. auf, wenn die energetische Lage des HOMO der HTL und die energetische Lage des LUMO der ETL nicht an die jeweilige Austrittsarbeit der angrenzenden Elektrode (Anode bzw. Kathode) angepasst ist (oder umgekehrt). Dadurch wird die Injektion der Ladungsträger erschwert. Auch müssen die HOMO- und LUMO-Lagen benachbarter organischer Schichten aufeinander abgestimmt werden. Ist dies nicht der Fall, können sich Raumladungszonen bilden oder der Ladungsträgertransport wird unausgeglichen. Die organischen Materialien in den verschiedenen Schichten müssen so gewählt werden, dass sie eine ausreichende Mobilität für Löcher und Elektronen besitzen. Ebenfalls muss man die unterschiedlichen Mobilitäten für Löcher und Elektronen berücksichtigen, indem man z.B. Blockierschichten in den Device-Aufbau integriert, um ein „Durchlaufen“ nicht rekombinierter Ladungsträger zu verhindern [40]. Effizienzmindern ist auch ein zu geringer Rekombinationsquerschnitt oder eine schlechte Lichtauskopplung [40]. Eine zu geringe chemische, elektrochemische und thermische Stabilität der verwendeten Materialien wirkt sich insbesondere auf die Lebensdauer einer OLED negativ aus. Bei nass-chemischer Herstellung können nur Materialien, die gute Film bildende Eigenschaften und eine hohe Glasübergangstemperatur (T_g) aufweisen, Verwendung finden. Eine hohe T_g ist wichtig, damit die amorphen Schichten während des Betriebs der OLED nicht auskristallisieren.

2.2 Optimierte OLED-Architektur und OLED-Materialien

Mit Hilfe von Abbildung 4 soll gezeigt werden, wie man durch geeignete Wahl und Kombination mehrerer Schichten den im vorherigen Kapitel beschriebenen, limitierenden Faktoren entgegenwirken kann, um so die Effizienz einer OLED um ein Vielfaches zu erhöhen.

Um die Injektion der Löcher zu verbessern, bringt man auf die ITO-Anode eine wenige nm dicke Lochinjektionsschicht (*hole-injection layer*, HIL) auf. Hierfür wird sehr oft PEDOT:PSS (Poly(ethyldioxythiophen) dotiert mit Polystyrolsulfonsäure) verwendet.

Durch diese zusätzliche Schicht zwischen Anode und HTL lässt sich die Injektionsbarriere stufenweise über zwei Schichten verteilen und herabsetzen. Die Austrittsarbeit für mit PEDOT:PSS beschichtetes ITO ist größer als 5 eV, wobei ein guter Kontakt zwischen ITO und PEDOT:PSS wichtig ist. Um dies zu gewährleisten, behandelt man die ITO-Anode mit speziellen Reinigungs- und Glätteverfahren wie z.B. einer Sauerstoff-Plasma- oder UV-Ozon-Behandlung [40, 48]. Weitere HIL-Materialien sind z.B. Metallophthalocyanine (z.B. [CuPc] = Kupferphthalocyanin), leitfähige Polymere (z.B. Polyaniline, Polypyrrole), amorpher Kohlenstoff, plasma-polymerisiertes CHF₃ oder SiO₂ [45, 48].

Gefolgt wird die HIL von der HTL. Als Lochleiter werden – wie oben bereits erwähnt – vor allem Triarylamine eingesetzt. Prominente Vertreter sind z.B. TPD (N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidin) oder α -NPD (N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidin) [40, 48]. Für einen effizienten Ladungstransport hin zur EML sollte das HOMO einer HTL-Schicht am besten isoenergetisch mit dem Fermi-Niveau der Anode sein und etwas tiefer als das HOMO der EML liegen. Die HTL-Schicht findet man vor allem in OLEDs, die auf kleinen Molekülen basieren (*small-molecules*, weitere Einzelheiten siehe Kapitel 2.3). Polymere OLED-Materialien besitzen bereits ausreichend gute Lochtransporteigenschaften, wodurch häufig auf die HTL-Schicht verzichtet werden kann.

Als nächste Schicht kann eine Elektronenblockierschicht (*electron-blocking layer*, EBL) aufgebracht werden, die Elektronen daran hindern soll, über die EML hinaus weiter zur Anode zu wandern und dort strahlungslos zu rekombinieren. Dazu sollte das LUMO dieser Schicht bezogen auf das LUMO der EML ausreichend hoch liegen. Das HOMO sollte gut dem HOMO der angrenzenden HTL angepasst sein, um weiterhin einen effizienten Lochtransport zu gewährleisten. Als EBL-Materialien werden z.B. [Ir(ppz)₃] (*[fac-Tris(phenylpyrazol)iridium(III)]*) oder [Ir(ppz)₂(dpm)] (*[Bis(phenylpyrazol)(dpm)iridium(III)]*) eingesetzt [45]. In Devices mit dotierten EMLs (siehe unten) kann oft auf eine EBL verzichtet werden, da die LUMOs der eindotierten Emittermoleküle bei wesentlich kleineren Energien liegen als die LUMOs der Matrixmoleküle. Dies führt dazu, dass die Elektronen in LUMOs der Emittermoleküle gefangen werden und nicht weiter zur Anode wandern können.

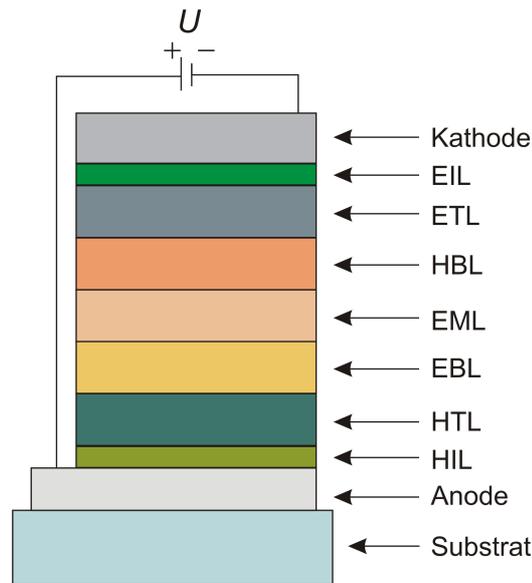


Abbildung 4: Schematischer Aufbau einer optimierten Mehrschicht-OLED mit folgender Schichtenabfolge (nach [45]): Substrat, Anode, Lochinjektionsschicht (*hole-injection layer*, HIL), Lochtransportschicht (*hole-transport layer*, HTL), Elektronenblockierschicht (*electron-blocking layer*, EBL), Emissionsschicht (*emission layer*, EML), Lochblockierschicht (*hole-blocking layer*, HBL), Elektronentransportschicht (*electron-transport layer*, ETL), Elektroneninjectionsschicht (*electron-injection layer*, EIL), Kathode.

In der auf die EBL folgenden EML hängt die Effizienz der Lichtemission entscheidend vom Matrixmaterial und der Wahl des Emitters ab (vgl. Kapitel 2.1 und β -Faktor in Kapitel 2.4). Verwendet man z.B. eine Matrix, die mit metallorganischen Komplexen dotiert ist, ist das Erzielen einer Rekombination von Loch und Elektron direkt am Emittermolekül von Vorteil (siehe Kapitel 2.5) [40]. Um dies zu erreichen, müssen die HOMOs und LUMOs sowie die Energieniveaus (die Lage des T_1 -Zustands) des dotierten Emitters zu denen der Matrix passen. Die HOMOs und LUMOs der Matrix wiederum müssen mit denen der angrenzenden Schichten abgestimmt sein, um einen effizienten Ladungsträgertransport in die EML zu schaffen. Bei dotierten EMLs ist es wichtig, dass das Matrixmaterial und der eindotierte Emitter eine Phasenkompatibilität aufweisen und sich nicht entmischen. Häufig verwendete Matrizen für Triplett-Emitter auf Basis kleiner Moleküle sind z.B. CBP (4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl; Matrixmaterial mit Lochtransporteigenschaften), TAZ (3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-*tert.*-butylphenyl-1.2.4-triazol; Matrixmaterial mit Elektronentransporteigenschaften) oder

UGH2 (1,4-Bis(triphenylsilyl)benzol; Matrixmaterial mit großer HOMO-LUMO Energielücke für blaue Emitter) und auf polymerer Basis die Verbindung PFO (Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)) [45]. Typische Matrix/Emitter-Kombinationen sind z.B. PVK (Poly(N-vinylcarbazol)) dotiert mit ca. 5 Gew.% eines fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Emitters. Als fluoreszierende Moleküle verwendet man z.B. [Alq₃] ([Tris(8-hydroxy-chinolinato)aluminium(III)]), DCM ((4-Dicyanomethylen)-2-methyl-6-[*p*-(dimethylamino)styryl]-4*H*-pyran) oder Coumarine (z.B. Coumarin 6 = 3-(2-Benzothiazolyl)-7-(diethylamino)coumarin). Als blaue phosphoreszierende Emitter kommen z.B. [FIrPic] ([Bis(3,5-difluoro-2-(2-pyridyl)phenyl)(2-carboxypyridyl)iridium(III)]), [FPtPic] ([Bis(3,5-difluoro-2-(2-pyridyl)phenyl)(2-carboxypyridyl)platin(II)]) und [Ir(ppz)₃] zum Einsatz. [*fac*-Ir(ppy)₃] ([*fac*-Tris(2-phenylpyridin)iridium(III)]), [Ir(ppy)₂(acac)] ([Bis(2-phenylpyridin)(acetylacetonat)iridium(III)]) und [Ir(mppy)₃] ([Tris(2-(*p*-tolyl)pyridin)iridium(III)]) sind Vertreter grüner phosphoreszierender Moleküle. Rote Triplett-Emitter sind z.B. [*fac*-Ir(piq)₃] ([*fac*-Tris(1-phenylisochinolin)iridium(III)]), [Ir(piq)₂(acac)] ([Bis(1-phenylisochinolin)(acetylacetonat)iridium(III)]) oder [Ir(btp)₂(acac)] ([Bis(2-benzo[*b*]thiophen-2-ylpyridin)(acetylacetonat)iridium(III)]). Bei der Verwendung dieser phosphoreszierenden Übergangsmetallkomplexe müssen die Triplett-Zustände der verwendeten Matrix bei höheren Energien liegen als die Triplett-Zustände der eindotierten Emitterkomplexe. Andernfalls wird die Emission durch die Matrixmoleküle gelöscht.

Bei der auf die EML folgenden Lochblockierschicht (*hole-blocking layer*, HBL) handelt es sich um eine Schlüsselschicht, da sie dazu dient, die Löcher und Exzitonen am Verlassen der EML zu hindern. Dazu muss sie ein hinreichend tief liegendes HOMO gekoppelt mit einem tief liegenden LUMO besitzen, um zum einen den Lochtransport weiter zur Kathode zu unterbinden und zum anderen den Elektronentransport in die EML nicht zu behindern. Typische HBL-Materialien sind z.B. BCP (Bathocuproin = 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin) und TPBI (2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazol) [45].

In der ETL finden, wie oben bereits erwähnt wurde, überwiegend Oxadiazole, Triazole, Triazine oder Metallchelate Verwendung. Das LUMO dieser Schicht sollte möglichst nahe am Fermi-Niveau der Kathode liegen, um die Injektionsbarriere zu minimieren. Außerdem ist es von Vorteil, wenn die Materialien gute Elektronenmobilitäten besitzen, um einen ausgeglichenen Ladungstransport in der OLED zu gewährleisten. Typische

ETL-Materialien sind PBD (2-(4-Biphenyl)-5-(4-*tert.*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol), TAZ, BCP oder [Alq₃]. Die meisten ETL-Materialien besitzen auch Lochblockier-Charakter, weshalb BCP auch als HBL-Material aufgeführt wird [40, 45].

Die Elektroneninjektionsschicht (*electron-injection layer*, EIL), die zwischen der ETL und der Kathode liegt, erfüllt zwei Aufgaben: Sie setzt die Injektionsbarriere der Elektronen in die ETL herab und schützt die ETL vor chemischen Reaktionen mit den sehr reaktiven Kathodenmaterialien [41]. Als EIL-Materialien verwendet man am häufigsten LiF und CsF, die man als ca. 0.5 nm - 1 nm dicke Schicht aufbringt. Die Elektronen-Injektionsbarriere kann z.B. um etwa 0.4 eV reduziert werden, wenn man zwischen Al-Kathode und [Alq₃]-ETL eine dünne LiF-Schicht einbringt. Als Kathode/EIL-Kombination wird oft auch Al dotiert mit einem Alkalimetalloxid M₂O (M = Li, Na, K, Rb) eingesetzt [45]. Abschließend wird die Kathode aufgebracht. Gängige Kathodenmaterialien können Kapitel 2.1 entnommen werden.

In Abbildung 5 und Abbildung 6 sind Strukturformeln wichtiger oben besprochener OLED-Materialien wiedergegeben.

Eine weitere Möglichkeit, die Effizienz von OLEDs zu erhöhen, ist die Dotierung der HTL- und ETL-Schichten mit Elektronenakzeptoren (*p-type doping*) bzw. Elektronendonatoren (*n-type doping*). Dabei stellt man durch den Zusatz bestimmter Verbindungen zusätzliche mobile Ladungsträger bereit. Im Falle von *p-type doping* werden den HOMOs der HTL Elektronen entzogen, beim *n-type doping* den LUMOs der ETL zusätzliche Elektronen hinzugefügt. Durch dieses Konzept kann die Leitfähigkeit der entsprechenden Schichten einer OLED stark erhöht werden und häufig wird auch die Ladungsträgerinjektion an den Elektroden verbessert. Insgesamt wird die Betriebsspannung der OLED verringert und damit steigt die *power conversion efficiency* (siehe η_{PCE} in Kapitel 2.4) [46, 49]. Moleküle, die beim *p-type doping* Verwendung finden, sind z.B. die starken Elektronenakzeptoren TCNQ (Tetracyanochinodimethan) und F₄-TCNQ (Tetrafluoro-tetracyanochinodimethan) oder DDQ (2,3-Dicyano-5,6-dichlorchinon) [49]. Ein *n-type doping* erreicht man z.B. mit Alkalimetallen wie Li oder Cs, mit Salzen kationischer Farbstoffmoleküle (z.B. Rhodamin B Salz) oder mit organischen Verbindungen, die sehr hoch liegende HOMOs besitzen wie z.B. TTN (Tetrathianaphthacen). Die oben genannten organischen Dotiermaterialien sind in

Abbildung 7 wiedergegeben. Weitere Details bezüglich des Dotierens in OLEDs können [49] entnommen werden.

Bei Devices mit planaren Substratflächen können in der Regel nur maximal ca. 20 % des erzeugten Lichts an der Substratoberfläche ausgekoppelt werden. Die restlichen ca. 80 % des im Inneren generierten Lichts gehen vor allem aufgrund der Lichtwellenleiter-Eigenschaften der organischen Schichten, die durch das Vorhandensein von Grenzflächen (z.B. ITO/HTL, ITO/Substrat) entstehen, verloren [50]. Um effiziente OLEDs herzustellen, ist es wichtig, die Lichtauskopplung aus dem Device zu optimieren (siehe auch η_{oc} in Kapitel 2.4). Eine verbesserte Lichtauskopplung wird z.B. dadurch erzielt, indem man Modifikationen am Substrat vornimmt, streuende Schichten (Diffusoren) einbaut, dünne Schichten einbaut, die einen sehr kleinen Brechungsindex haben, um Totalreflexion zu verhindern, oder indem man „Mikro-Linsen“ auf die Rückseite des Glassubstrats aufbringt [50]. Bezüglich weiterer Einzelheiten zur Verbesserung der Lichtauskopplung in OLEDs sei auf [50] verwiesen.

Abschließend sei noch erwähnt, dass sich in OLEDs oft auch die Eigenschaften mehrerer Schichten in einem Material und somit einer Schicht zusammenfassen lassen, was jedoch häufig mit Effizienzverlusten einhergeht. In der von Tang und VanSlyke im Jahre 1987 gebauten ersten OLED übernimmt z.B. $[Alq_3]$ sowohl den Elektronentransport als auch die Lichtemission. Die externe Quantenausbeute dieses Devices beträgt jedoch nur 1 % [51] im Gegensatz zu ca. 20 % bei OLEDs, die hinsichtlich des Device-Aufbaus optimiert wurden. Oft ist auch eine strikte Zuordnung einer Verbindung zu einer bestimmten Schicht in der OLED nicht möglich. Beispielsweise kann BCP als HBL- und ETL-Material verwendet werden, TAZ als Matrixmaterial in der EML und als ETL-Material und $[Alq_3]$ als Emitter und ETL-Material.

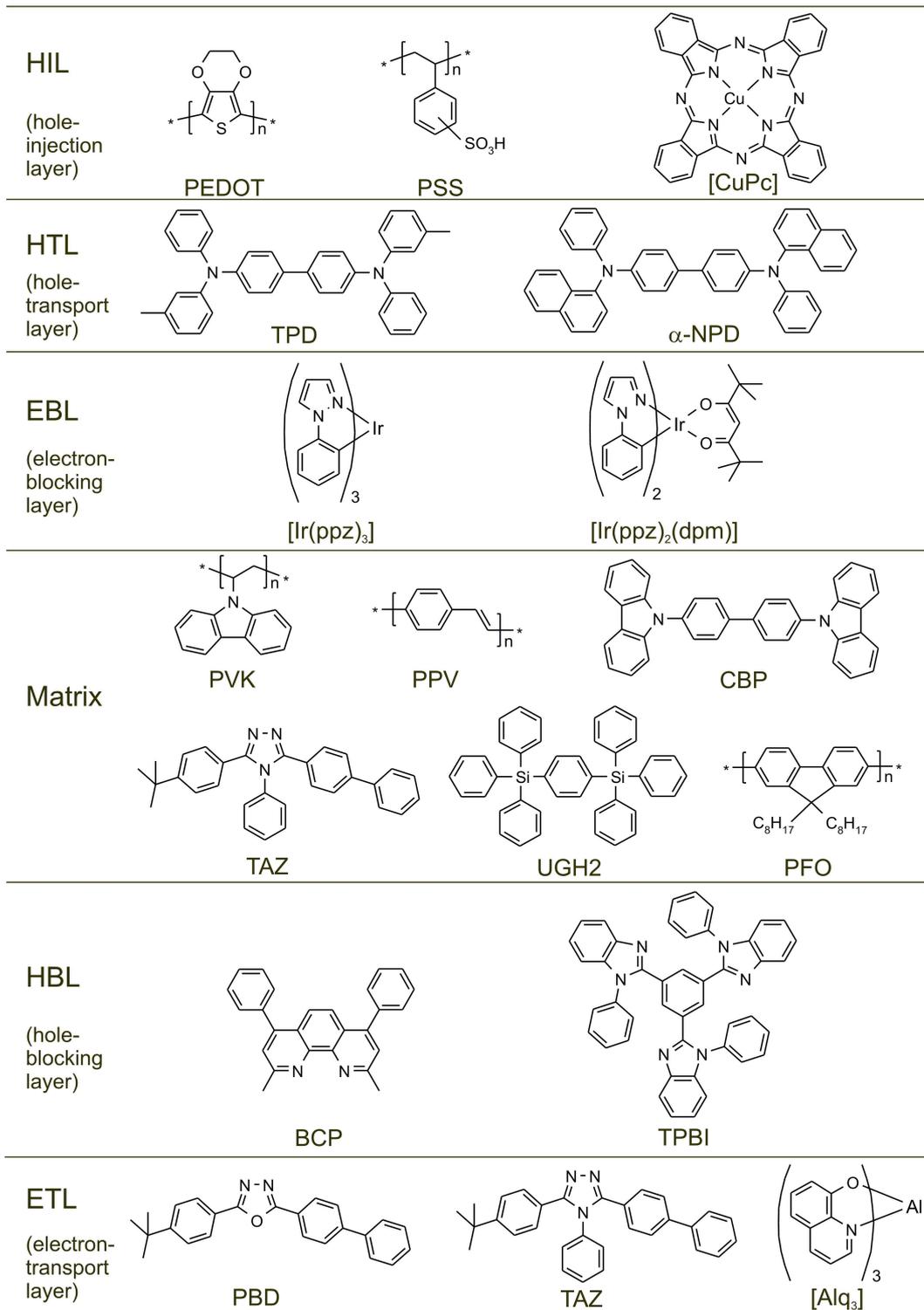
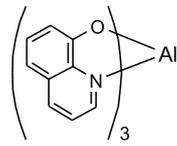
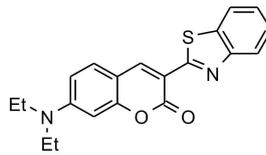
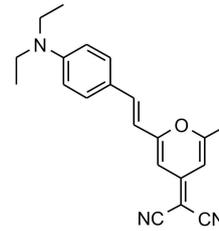


Abbildung 5: Strukturformeln häufig verwendeter OLED-Materialien. Es sind nur die Kurznamen wiedergegeben. Die exakten Bezeichnungen können dem Text entnommen werden.

Fluoreszierende Emittter
[Alq₃]

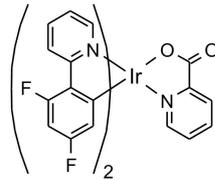
Coumarin 6



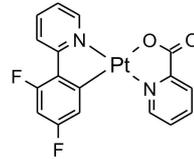
DCM

Triplett-Emittter

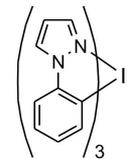
blau



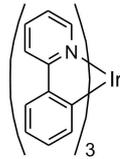
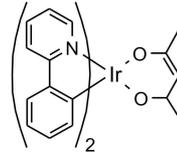
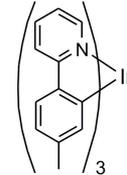
[FlrPic]



[FPtPic]

[Ir(ppz)₃]

grün

[Ir(ppy)₃][Ir(ppy)₂(acac)][Ir(mppy)₃]

rot

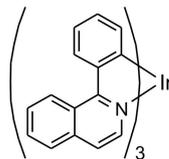
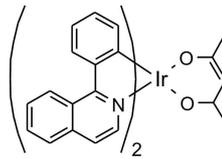
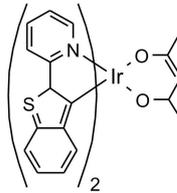
[Ir(piq)₃][Ir(piq)₂(acac)][Ir(btp)₂(acac)]

Abbildung 6: Strukturformeln häufig verwendeter OLED-Emittermaterialien. Es sind nur die Kurznamen wiedergegeben. Die exakten Bezeichnungen können dem Text entnommen werden.

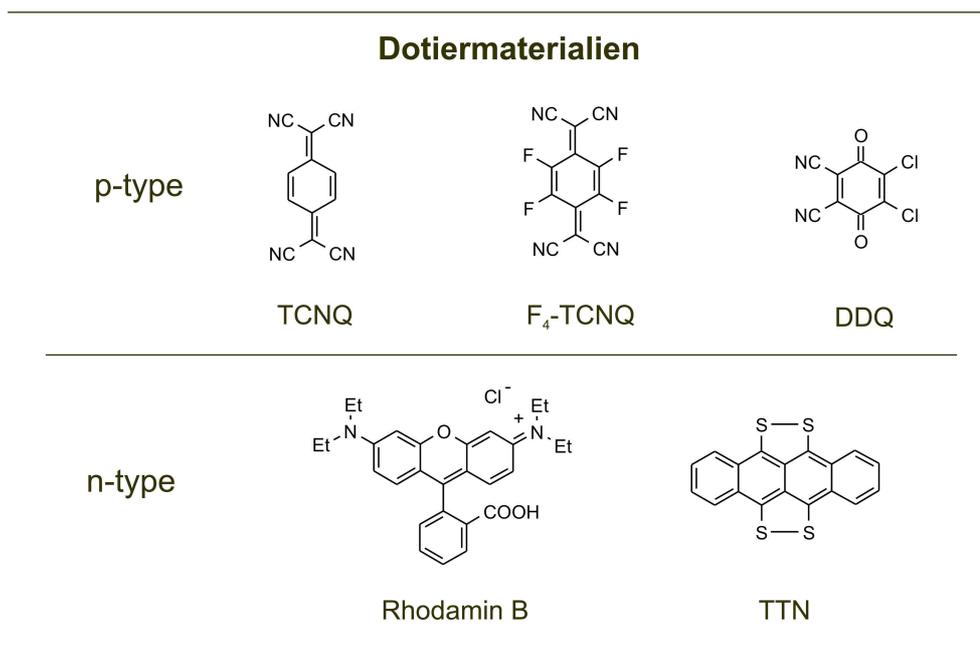


Abbildung 7: Strukturformeln häufig verwendeter Materialien zum Dotieren der HTL und ETL. Es sind nur die Kurznamen wiedergegeben. Die exakten Bezeichnungen können dem Text entnommen werden.

2.3 Klassifizierung von OLEDs

OLEDs werden häufig nach ihrer Herstellungsart klassifiziert. Man unterscheidet zwischen OLEDs, die durch Sublimation im Hochvakuum, und OLEDs, die durch nass-chemische Verfahren hergestellt werden. Beide Herstellungsverfahren hängen hauptsächlich von den zum Aufbau des Devices genutzten Materialien ab. Zur ersten Klasse zählt man OLEDs, deren Schichten aus kleinen, sublimierbaren Molekülen aufgebaut sind (*small-molecule-OLEDs*, SMOLEDs), zur zweiten Klasse OLEDs, die auf polymeren Materialien (*polymer-OLEDs*, PLEDs) und auf Dendrimeren basieren [52, 53]. Diese drei OLED-Typen werden im Folgenden kurz vorgestellt:

small-molecule-OLEDs – SMOLEDs

Bei SMOLEDs bringt man Schichten (Dicke von 5 nm bis 100 nm) aus kleinen Molekülen mit definiertem Molekulargewicht auf Glas- oder Plastiksubstrate durch

Hochvakuumsublimation auf. Bei den so hergestellten Devices handelt es sich in der Regel um komplizierte Mehrschicht-Aufbauten, bei denen jeder Schicht eine bestimmte Aufgabe zukommt (z.B. Ladungsträgerinjektion, Ladungstransport oder Lichtemission, siehe Kapitel 2.1 und Kapitel 2.2). Die Sublimierbarkeit der kleinen Moleküle bietet die Möglichkeit, sie sehr gut zu reinigen und dadurch hochreine Devices herzustellen, was wiederum die Voraussetzung für effiziente und langlebige Devices ist. Ein weiterer Vorteil ist die relativ einfache Strukturierbarkeit der einzelnen Schichten mit Schattenmasken. Sie decken die Teile des Substrats ab, die nicht beschichtet werden sollen. So lassen sich mehrfarbig emittierende oder pixelartige Bauteile aus den Grundfarben blau, grün und rot herstellen, die zur Produktion von Vollfarb-Displays notwendig sind. Ein großer Nachteil dieses Herstellungsverfahrens sind die hohen Kosten, die damit verbunden sind, dass man auf sehr teure Aufdampfanlagen angewiesen ist. Des Weiteren mangelt es an kleinen Molekülen, die thermisch ausreichend stabil sind, um im Hochvakuum unzersetzt verarbeitet werden zu können [44, 46]. Dadurch sind SMOLEDs für großflächige Beleuchtungsanwendungen weniger gut geeignet. Moleküle, die in EMLs (Emissionsschicht, *emission layer*) von SMOLEDs zum Einsatz kommen, sind z.B. die Matrixmaterialien CBP, TAZ oder UGH2 (siehe Abbildung 5) sowie die fluoreszierenden und phosphoreszierenden Emitter aus Abbildung 6.

polymer-OLEDs – PLEDs

In PLEDs kommen nass-chemisch verarbeitbare Polymere zum Einsatz. Eine Schicht eines PLEDs kann häufig mehrere Aufgaben gleichzeitig erfüllen (z.B. Ladungsinjektion, Ladungstransport und Lichtemission) [53]. Aus diesem Grund gestaltet sich der Device-Aufbau eines PLEDs oft sehr viel einfacher als der eines SMOLEDs und PLEDs bestehen folglich aus weniger Schichten. Die Herstellung aus Lösung (*Spin-Coating*, *Inkjet-Printing*) erlaubt die Produktion großflächiger Devices, wie sie zur Beleuchtung benötigt werden. Auch sind die Fertigungskosten wesentlich geringer als bei SMOLEDs, da ein geringerer technischer Aufwand betrieben werden muss. Von entscheidender Bedeutung für die Herstellung von Mehrschicht-PLEDs ist die Lösungsmittelbeständigkeit bereits auf dem Substrat vorhandener Schichten gegen Lösungsmittel, die beim Aufbringen nachfolgender Schichten verwendet werden. Deshalb beschränkt man sich in den meisten Fällen auf die Herstellung eines

Zweischichtsystem, indem man die Orthogonalität der Lösungsmittel ausnutzt [46]. In PLEDs mit Triplett-Emittern finden nicht-konjugierte und konjugierte Polymere als Matrixmaterialien Verwendung. Ein Beispiel eines nicht-konjugierten Matrixpolymers ist z.B. das sehr oft verwendete PVK (siehe Abbildung 5). Beispiele konjugierter Matrizen sind etwa PPV und PFO (siehe Abbildung 5).

Ein in jüngerer Zeit intensiver untersuchtes Konzept ist das kovalente Anhängen von Triplett-Emittern und Ladungstransporteinheiten an eine Polymerkette (nicht-konjugiert oder konjugiert) (siehe Abbildung 8) [52, 54-56]. Durch das kovalente Anhängen kann eine Aggregation der Triplett-Emitter und damit einhergehendes Löschen der Emission vermieden werden. Auch kommt es zu keiner Phasenseparation (Entmischung) von Matrixmaterial und eindotiertem Emitter. Das gleichzeitige Vorhandensein von Loch- und Elektronenleiter führt zu einer ausgeglichenen Injektion von Löchern und Elektronen ins Device und auch der Energietransfer zum Emitter wird verbessert [52, 54, 57].

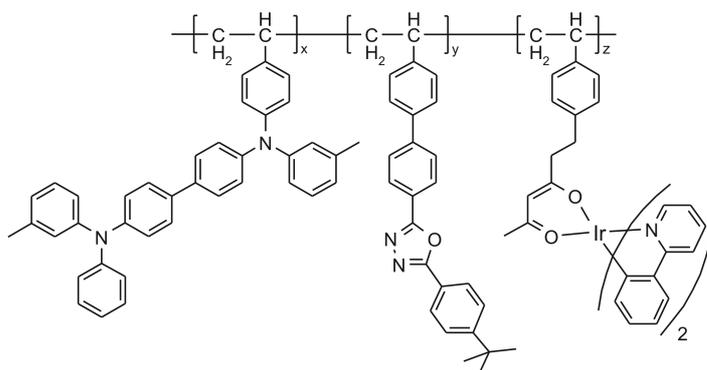


Abbildung 8: Strukturformel eines Polymers, das eine Lochtransport- (TPD), eine Elektronentransporteinheit (PBD) sowie einen Triplett-Emitter ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})]$) enthält (nach [54]).

Dendrimer-OLEDs

Dendrimer-OLEDs werden ebenfalls nass-chemisch hergestellt. Abbildung 9 zeigt die Strukturformel eines phosphoreszierenden Dendrimers mit $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ -Kern.

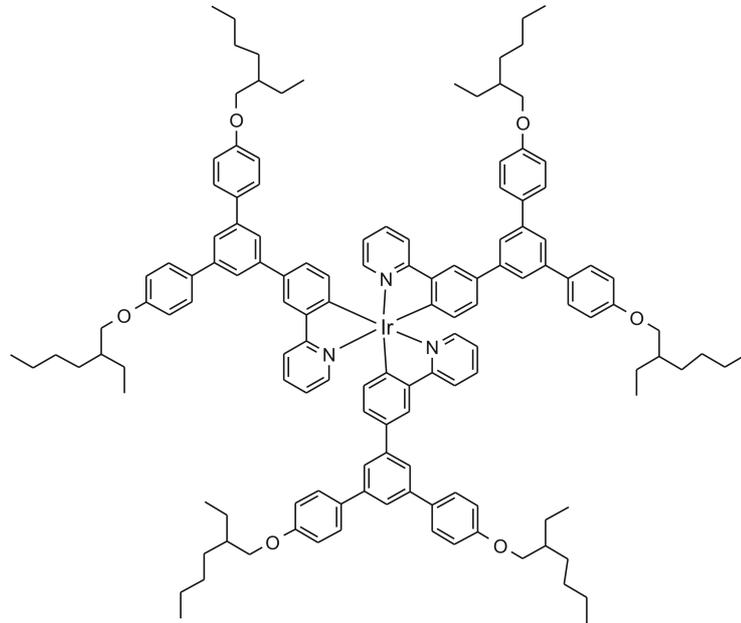


Abbildung 9: Strukturformel eines auf einem $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ -Kern basierenden Dendrimers erster Generation ($[\text{G1-meta-Ir}(\text{ppy})_3]$) [58]. Chemische und physikalische Eigenschaften wie z.B. die Löslichkeit oder Ladungsträgertransporteigenschaften können durch Variation der Oberflächengruppen gesteuert werden.

Wie aus Abbildung 9 hervorgeht, bestehen Dendrimere aus einem Kern ($[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$), Dendronen (Phenylen-Gruppen) und Oberflächengruppen (2-Ethylhexyloxy-Gruppen). Der Kern kann natürlich auch ein fluoreszierender organischer Emitter sein. Man unterteilt sie in zwei Gruppen: Dendrimere, bei denen die Dendronen vollständig konjugiert sind, und Dendrimere mit nicht-konjugierten Dendronen. Konjugierte Dendrimere besitzen eine Reihe von Vorteilen gegenüber OLEDs auf Basis konjugierter Polymere. Ihre Synthese ist gut handhabbar, was eine große Flexibilität bei der Variation der Materialeigenschaften erlaubt. So können benötigte Funktionalitäten leicht in das Molekül eingebracht werden. Außerdem können ihre Verarbeitbarkeit und ihre elektronischen Eigenschaften unabhängig voneinander variiert und angepasst werden. Beispielsweise legt der Kern die Emissionseigenschaften fest, die Wahl der

Oberflächengruppen bestimmt die Löslichkeit. Setzt man Dendrimere ein, so können die EMLs (Emissionsschicht, *emission layer*) in größeren Konzentrationen als normalerweise üblich dotiert werden, da die emittierenden Kerne durch die verzweigten Dendronen gut voneinander abgeschirmt sind und Löschprozesse wie Triplett-Triplett-Annihilation erschwert werden [42, 43]. Die Effizienz der OLED kann ebenfalls gesteigert werden, wenn als Dendronen Gruppen eingesetzt werden, die Ladungsträgertransporteigenschaften besitzen [53, 58, 59].

2.4 Effizienz von OLEDs

Effizienzgrößen spielen in Verbindung mit OLEDs eine wichtige Rolle. Deshalb werden im Folgenden die am häufigsten genutzten Größen, die in diesem Zusammenhang auftreten, eingeführt. Die interne Quantenausbeute η_{int} eines Devices ist festgelegt als das Verhältnis von im Device erzeugten Photonen zu der Anzahl an ins Device injizierten Elektronen. η_{int} kann nach Gleichung (1) berechnet werden [50, 60]:

$$\eta_{\text{int}} = \beta \cdot \gamma \cdot \phi_{\text{PL}} \quad (1)$$

Sie hängt von den drei Parametern β , γ und ϕ_{PL} ab. β gibt den Anteil an Exzitonen an, die radiativ zerfallen können. Kommen fluoreszierende Emittmaterialien zum Einsatz, so ist $\beta = 0.25$, beim Einsatz von phosphoreszierenden Emitttern (Triplett-Emitter) ist $\beta = 1$ (siehe auch Kapitel 2.6). γ ist der so genannte *electron-hole charge balance factor*. Er gibt das Verhältnis aus der Zahl injizierter Elektronen und Löcher an (oder umgekehrt, so dass γ stets ≤ 1 ist). Bei ϕ_{PL} handelt es sich um die Emissionsquantenausbeute des Emitters.

$$\phi_{\text{PL}} = \frac{k^{\text{r}}}{k^{\text{r}} + k^{\text{nr}}} \quad (2)$$

k^r ist die radiative Rate des Emissionsvorgangs, k^{nr} die Summe aller nicht-radiativen Raten. Die messbare Emissionslebensdauer τ eines in einer OLED eingesetzten Emittiermoleküls ist nach Gleichung (3) definiert als:

$$\tau = \frac{1}{k^r + k^{nr}} \quad (3)$$

Eine weitere wichtige Größe ist die externe Quantenausbeute η_{ext} einer OLED. Sie ist definiert als Quotient aus der Zahl der aus der OLED in Blickrichtung ausgekoppelten Photonen und der ins Device injizierten Elektronen (Gleichung (4)).

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{int}} \cdot \eta_{\text{oc}} \quad (4)$$

η_{oc} in Gleichung (4) ist der Licht-Auskoppelfaktor aus dem Device. Bei bezüglich der Auskopplung nicht optimierten Deviceaufbauten ist η_{oc} maximal etwa 0,2, das heißt ca. 80 % des in der OLED generierten Lichts werden im Inneren absorbiert und gehen verloren (vergleiche auch Kapitel 2.2).

Ausgehend von η_{ext} erhält man die *power conversion efficiency* η_{PCE} (Energieeffizienz oder externer Wirkungsgrad) einer OLED (Gleichung (5)) [50].

$$\eta_{\text{PCE}} = \eta_{\text{ext}} \cdot \frac{h\nu}{eU} \quad (5)$$

Definiert ist sie als das Verhältnis der Energie eines emittierten Photons zur elektrischen Energie, die aufgebracht werden muss, um das Photon zu erzeugen. η_{PCE} kann aus η_{ext} nach Gleichung (5) berechnet werden. Für die *power conversion efficiency* η_{PCE} ergibt sich mit den Gleichungen (1) und (4) folgender Gesamtausdruck:

$$\eta_{\text{PCE}} = \beta \cdot \gamma \cdot \phi_{\text{PL}} \cdot \eta_{\text{oc}} \cdot \frac{h\nu}{eU} \quad (6)$$

Üblicherweise wird die Effizienz einer OLED in Form der Lichtausbeute η angegeben. Sie ist durch das Verhältnis von abgegebenem Lichtstrom Φ und aufgenommener elektrischer Leistung P_{el} festgelegt ($L = \text{Leuchtdichte in cd/m}^2$) (Gleichung (7)) [27, 60, 61].

$$\eta = \frac{\Phi}{P_{\text{el}}} = \pi \cdot \frac{L}{IU} \quad (7)$$

In der Lichtausbeute η , sie wird in lm/W (lm = Lumen) angegeben, ist die spektrale Augenempfindlichkeit mitberücksichtigt.

Aus diesen Definitionen wird ersichtlich, welche Faktoren für einen effizienten Betrieb von OLEDs von entscheidender Bedeutung sind:

- Verwendung phosphoreszierender Emitter (Triplet-Emitter), damit $\beta = 1$ wird
- Ausgeglichene Injektion von Löchern und Elektronen, damit γ möglichst groß, d.h. nahe 1, wird
- Verwendung von Emittern mit möglichst hoher Emissionsquantenausbeute ϕ_{PL}
- Verwendung von Emittern mit möglichst kurzer Emissionslebensdauer τ , um Sättigungseffekte und bimolekulare Quenchprozesse zu verringern [42, 62]
- Optimierung der Lichtauskopplung aus der OLED, damit η_{oc} möglichst groß wird
- Betrieb der OLED bei möglichst kleiner Spannung, um η_{PCE} und η zu maximieren

Wie man einen Großteil dieser Anforderungen beim Bau einer OLED technisch realisiert, wurde in Kapitel 2.2 bereits erläutert. Nachfolgend werden Beispiele für blau, grün und rot emittierende OLEDs aufgeführt und auf die Effizienzen, die damit erreicht werden können, wird eingegangen. Bei blau emittierenden Devices (hergestellt durch Sublimation), basierend auf dem Triplet-Emitter [FIrPic], konnten Lichtausbeuten von 55 lm/W bei einer Helligkeit von 100 cd/m² und einer Betriebsspannung von 3.31 V erzielt werden. Die externe Quantenausbeute des Devices beträgt 26 % (ohne optimierte Lichtauskopplung). Bei dieser OLED kommt eine doppelte EML jeweils dotiert mit

[FIrPic] zum Einsatz. Jede der beiden EMLs ist 5 nm dick. Verwendet werden als EML-Matrixmaterialien TCTA (4,4',4''-Tri(N-carbazolyl)triphenylamin) mit 7 Gew.% des Emitters und DCzPPY (2,6-Bis(3-(carbazol-9-yl)phenyl)pyridin) dotiert mit 20 Gew.% an Emitter. TCTA besitzt Lochtransportcharakter, DCzPPY bipolaren Transportcharakter. Durch diese spezielle Architektur der EML wird die Zone, in der die Exzitonen gebildet werden, vergrößert und die Effizienz des Devices steigt [63].

Hocheffiziente grün emittierende Devices wurden von Tanaka et al. vorgestellt [35]. Als EML wird CBP dotiert mit 8 Gew.% des phosphoreszierenden Emitters [Ir(ppy)₃] eingesetzt. Für den Elektronentransport wird das von Tanaka et al. neu synthetisierte B3PYMPM (Bis-4,6-(3,5-di-3-pyridylphenyl)-2-methylpyrimidin) verwendet. Diese Kombination ermöglicht, Lichtausbeuten von 133 lm/W bei einer Helligkeit von 100 cd/m² und einer Betriebsspannung von 2.5 V zu erzielen. Die externe Quantenausbeute des Devices ohne Optimierung der Lichtauskopplung beträgt 29 % [35]. Auch andere Gruppen konnten sehr effiziente OLEDs auf Basis des Triplett-Emitters [Ir(ppy)₃] herstellen. Li et al. erzielten Lichtausbeuten von 77 lm/W bei 100 cd/m² und 3.4 V ($\eta_{\text{ext}} = 23 \%$) [64], Sasabe et al. 128 lm/W bei 100 cd/m² und 2.62 V [65] und Watanabe et al. 97 lm/W bei 100 cd/m² und 3.1 V ($\eta_{\text{ext}} = 27 \%$; verbesserte Lichtauskopplung durch hoch reflektierende Ag-Kathode) [66].

Bei effizienten rot emittierenden OLEDs wurde von Tao et al. eine maximale Lichtausbeute von 16.1 lm/W erzielt. Die maximale externe Quantenausbeute dieses Devices beträgt $\eta_{\text{ext}} = 21.6 \%$, die maximale Helligkeit 25317 cd/m² bei 17.1 V. Als roter Triplett-Emitter wird [Ir(piq)₂(acac)] mit 8 Gew.% dotiert in die bipolare Transport-Matrix o-TPA-m-OXD (Triphenylamin/Oxadiazol Hybrid) eingesetzt [67]. Von Peng et al. konnte eine hocheffiziente rot emittierende OLED mit 30 Gew.% des Emitterkomplexes Ir(bt)₂(dipba) ([Bis(2-benzothiozolato-phenyl)(N,N'-diisopropylbenzamidinat)iridium(III)]) in CBP gebaut werden. Die Lichtausbeute beträgt 16.9 lm/W bei einer Helligkeit von 100 cd/m², die externe Quantenausbeute $\eta_{\text{ext}} = 15.1 \%$ [68].

2.5 Spinstatistik und Exzitonbildung

Die in OLEDs injizierten Ladungsträger (Löcher und Elektronen) bilden in der Emissionsschicht (*emission layer*, EML) gebundene, neutrale Zustände, so genannte Exzitonen. In einem weiteren Schritt führen die Exzitonen dann zu elektronisch angeregten Emittermolekülen oder die Rekombination erfolgt direkt auf dem Emittermolekül. Bei Löchern und Elektronen handelt es sich um spinbehaftete Teilchen mit der Spinquantenzahl $s = \frac{1}{2}$. Daraus ergibt sich für das Exziton ein Gesamtspin S , der die Werte $S = 0$ oder $S = 1$ annehmen kann. $S = 0$ entspricht einem Singulett-Zustand mit der magnetischen Spinquantenzahl $M_S = 0$. Die zugehörige Spinwellenfunktion ist antisymmetrisch. Ein Gesamtspin von $S = 1$ resultiert in einem Triplett-Zustand mit symmetrischer Spinwellenfunktion. Der Triplett-Zustand besteht aus drei Triplett-Unterniveaus mit den magnetischen Spinquantenzahlen $M_S = -1, 0$ und $+1$. Entsprechend wird das Exziton als Triplett-Exziton bezeichnet. Es sind also vier verschiedene gleichberechtigte Spinkombinationen möglich, die mit der gleichen Wahrscheinlichkeit gebildet werden. Statistisch gesehen liegen somit 25 % der gebildeten Exzitonen im Singulett- und 75 % im Triplett-Zustand vor [40, 69, 70], was auch experimentell bestätigt worden ist [71].

Im Folgenden soll nun der Prozess der Exzitonbildung genauer betrachtet werden, unter der Annahme, dass von den beiden an den Elektroden injizierten Ladungsträgern das Loch bereits am Emitter lokalisiert ist (siehe Abbildung 10) [40, 41]. Der entsprechend umgekehrte Prozess, bei dem ein Elektron am Emitter lokalisiert ist, ist äquivalent. Die Situation, in der das Loch zuerst am Emitter gefangen wird, konnte für eine Reihe von OLEDs mit Ir(III)-Komplexen [36, 72, 73] und PtOEP [74] nachgewiesen werden und tritt bevorzugt dann auf, wenn die HOMO-Lagen der HTL und des Emitters gut aufeinander abstimmt sind und die HOMO-Lage des Matrixmaterials der EML bei deutlich niedrigeren Energien liegt [36].

Ein Elektron wandert nun über Hüpfprozesse, angetrieben durch das an der OLED anliegende Potential, in den LUMOs des Matrixmaterials Richtung Anode. Solange das Elektron weit genug vom am Emitter gefangenen Loch entfernt ist, sind Elektron und Loch weder gebunden noch korreliert (linke Seite in Abbildung 10). Kommt das Elektron in einen Bereich, der durch einen spezifischen Elektron-Loch-Abstand R_c

gegeben ist, treten Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den beiden Ladungsträgern auf. Dieser Abstand ist erreicht, wenn die Coulomb-Anziehung $\Delta E(e-h)$ größer oder gleich der thermischen Energie $k_B T$ wird. Elektron und Loch sind nun gebunden und können als Exziton bezeichnet werden, können jedoch noch leicht dissoziieren. Unter Verwendung von Gleichung (8) kann dieser spezifische Abstand R_c abgeschätzt werden [41].

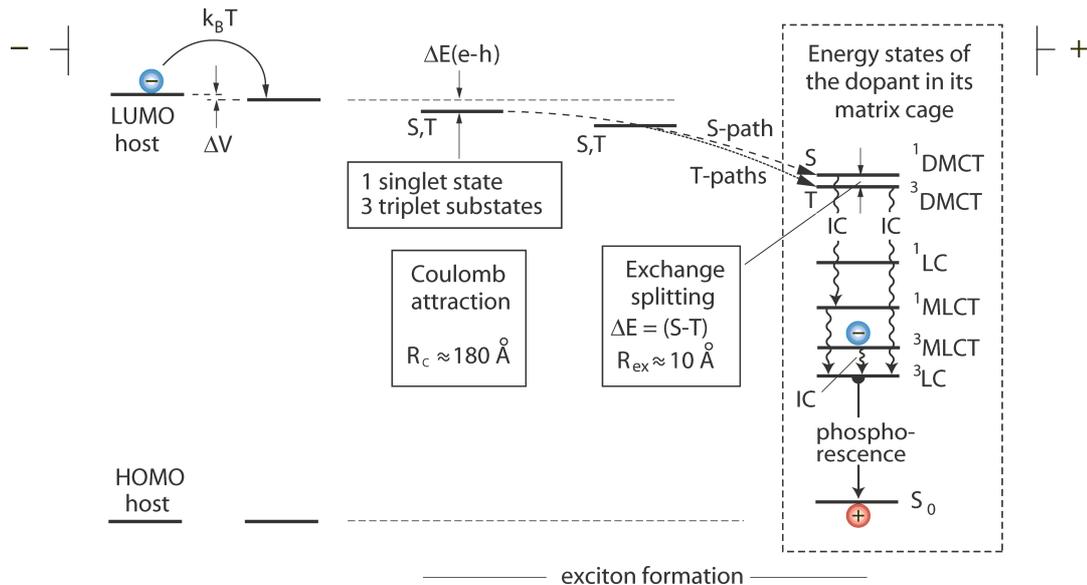


Abbildung 10: Vereinfachtes Schema (nach [75]) der Exzitonbildung und Entstehung eines angeregten Zustands am Emittermolekül unter der Annahme, dass das Loch bereits am eindotierten (Triplet-) Emittermolekül lokalisiert ist. Eingeleitet wird die Exzitonbildung durch die Coulomb-Anziehung zwischen Loch und Elektron, die bereits bei einem Elektron-Loch-Abstand von 150 - 180 Å wirksam ist. Das „Einfangen“ des Exzitons am (Triplet-) Emitter erfolgt über *dopant-to-matrix charge transfer* Zustände ($^{1,3}DMCT$ Zustände) und führt zur Besetzung des energetisch niedrigsten Triplet-Zustands des Emitterkomplexes über *intersystem crossing* (ISC) und *internal conversion* (IC) [40, 41].

$$\Delta E(e-h) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R_c} = k_B T \quad (8)$$

In obiger Gleichung steht e für die Elementarladung des Elektrons, ϵ_0 und ϵ für die Dielektrizitätskonstanten des Vakuums und des Matrixmaterials. Mit $\epsilon = 3$ erhält man

einen Abstand von $R \approx 180 \text{ \AA}$ bei $T = 300 \text{ K}$. Daraus wird ersichtlich, dass ein gebundener Elektron-Loch-Zustand bereits bei einem vergleichsweise großen räumlichen Abstand der beiden Ladungsträger vorliegt. Gleichzeitig befinden sich noch relativ viele Matrixmoleküle zwischen Elektron und Loch. Da nun bereits ein Exziton vorliegt, muss der Gesamtspin dieses Systems im weiteren Verlauf der Betrachtung mitberücksichtigt werden. Entsprechend der Spinstatistik kann sich das Exziton entweder, wie oben bereits erläutert wurde, in einem Singulett-Zustand S oder einem Triplett-Zustand T bzw. in einem der drei Triplett-Unterniveaus befinden. An diesem Punkt der Betrachtung, bei einem noch großen Elektron-Loch-Abstand, sind diese vier Zustände aber noch energetisch quasi-entartet (siehe Abbildung 10). Das Bildungsverhältnis von Singulett- zu Triplett-Exzitonen ist 1 : 3. Durch die langreichweitige Elektron-Loch Coulomb-Anziehung bewegt sich das Elektron auf den Matrixmolekülen weiter in Richtung lokalisiertem Loch. Wird ein Abstand von 10 \AA - 15 \AA erreicht – das Elektron befindet sich nun in etwa in der ersten Koordinationssphäre des Emitters – beginnen die Wellenfunktionen von Elektron und Loch (bzw. dem am Emitter zurückbleibenden Elektron) schwach zu überlappen [40, 41]. Die Austauschwechselwirkung führt nun zu einer Energieaufspaltung $\Delta E(S-T)$ zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Zustand. Da der Überlapp der Wellenfunktionen an dieser Stelle immer noch gering ist, hängt die Singulett-Triplett-Aufspaltung $\Delta E(S-T)$ näherungsweise exponentiell vom Elektron-Loch-Abstand R ab:

$$\Delta E(S-T) \sim e^{(-aR)} \quad (9)$$

a ist eine Konstante, die von den individuellen Wellenfunktionen des Emitters und den nächsten Matrixmolekül-Nachbarn abhängt. Hinsichtlich dem, im Vergleich zur räumlichen Ausdehnung der Wellenfunktionen, immer noch relativ großen Abstand von Elektron und Loch (10 \AA - 15 \AA) ist die Singulett-Triplett-Aufspaltung erwartungsgemäß klein. Sie ist viel kleiner als typische Werte, die man von Molekülen kennt. Das Aufspalten von Singulett- und Triplett-Zustand durch die Austauschwechselwirkung tritt erst ein, lange nachdem Elektron und Loch bereits durch die Coulomb-Anziehung gebunden sind. Deshalb ist es unwahrscheinlich, dass die Bildung von Singulett- und Triplett-Exzitonen von dem durch die Spinstatistik vorgegebenen Verhältnis von eins zu drei abweicht. Außerdem wurde gezeigt, dass die

gebildeten Exzitonen ihren Spinzustand beibehalten und keine gegenseitige Umwandlung zwischen Singulett- und Triplett-Konfigurationen stattfindet [75, 76].

Das Elektron befindet sich nun im LUMO eines Matrixmoleküls in nächster Nachbarschaft des Loches, das im HOMO des Emitters lokalisiert ist. Dieses Bild kann aber auch aus einem anderen Blickwinkel betrachtet werden und ist einer *charge transfer* Anregung des Emittermoleküls äquivalent. Die entsprechenden Zustände bezeichnet man als *dopand-to-matrix charge transfer* (DMCT)-Zustände [40, 41]. Berücksichtigt man den Spin des im HOMO des Emittermoleküls verbleibenden Elektrons und den Spin des Elektrons im LUMO des Matrixmoleküls, erhält man je nach Orientierung beider Spins $^1\text{DMCT}$ - und $^3\text{DMCT}$ -Zustände. Die Aufspaltung dieser Zustände ist relativ gering, da die beteiligten Molekülorbitale nur wenig überlappen (siehe rechte Seite in Abbildung 10). Die $^{1,3}\text{DMCT}$ -Zustände entsprechen dabei den Singulett- und Triplett-Exzitonen-Zuständen, wie man sie bei kleinen Elektron-Loch-Abständen erhält (siehe oben). In Abbildung 10 sind die $^{1,3}\text{DMCT}$ -Zustände sowie weitere energetisch tiefer liegende angeregte Zustände, die hauptsächlich am eindotierten Emittermolekül lokalisiert sind, wiedergegeben. Abhängig von der Emitterklasse handelt es sich dabei z.B. um $^{1,3}\pi\pi^*$ - oder $^{1,3}\text{MLCT}$ (*metal-to-ligand charge transfer*)-Zustände ($^{1,3}\text{d}\pi^*$ -Zustände).

Mit Hilfe des Energieniveauschemas in Abbildung 10 werden auch die Relaxationspfade aus den $^1\text{DMCT}$ - und $^3\text{DMCT}$ -Zuständen in die tiefer liegenden Zustände, die überwiegend am Emittermolekül lokalisiert sind, ersichtlich. Unter Beibehaltung ihres Spins relaxieren der $^1\text{DMCT}$ -Zustand bzw. der $^3\text{DMCT}$ -Zustand mittels schneller *internal conversion* (IC) in den tiefsten angeregten Singulett- bzw. Triplett-Zustand (S_1 - bzw. T_1 -Zustand) des Emittermoleküls. Die IC-Relaxationszeiten innerhalb der Singulett- bzw. Triplett-Zustände liegen im Bereich einer Pikosekunde. Es kommt während dieser Relaxationsprozesse zu keinem Umklappen des Spins, da die Spin-Bahn-Kopplung in organischen Materialien (hier die Matrix) schwach ist und somit *intersystem crossing* (ISC) nicht begünstigt wird [40, 41]. Abhängig vom Gesamtspin des jeweiligen Exzitons befindet sich das Emittermolekül, unabhängig davon ob Singulett- oder Triplett-Emitter, im ersten angeregten Singulett (S_1)- bzw. Triplett (T_1)-Zustand. Die nun ablaufenden Prozesse, die zur Emission von Licht führen, unterscheiden sich jedoch je nach Emitterklasse grundlegend und werden in Kapitel 2.6 näher erläutert.

Bei den bisherigen Überlegungen wurde angenommen, dass die Bildung des Exzitons direkt auf dem Emitter-Gastmolekül stattfindet. Es ist aber ebenso möglich, dass das Exziton vollständig auf dem Matrixmaterial der EML gebildet wird und dann auf das eindotierte Molekül mittels Förster- und Dexter-Energietransfer übertragen wird [71]. Beim Förster-Prozess handelt es sich um einen langreichweitigen, strahlungslosen Transportmechanismus (bis 100 Å). Dieser Dipol-Dipol-Prozess setzt erlaubte Übergänge vom Grundzustand in den angeregten Zustand für Donator (Matrix) und Akzeptor (Emitter) voraus. Somit kann via Förster-Energietransfer nur die Energie von einem Singulett-Exziton auf einen Singulett-Zustand des Emittermoleküls übertragen werden [71].

Der Dexter-Energietransfer ist im Gegensatz zum Förster-Mechanismus kurzreichweitig (≈ 10 Å), und die Anregungsenergie wird über einen intermolekularen Elektronenaustausch vom Exziton zum Emitter übertragen [71]. Erforderlich ist lediglich der Erhalt des Gesamtspins des Donator-Akzeptor-Systems. Folglich sind über den Dexter-Mechanismus Singulett-Singulett-, Triplett-Triplett- und ein sehr unwahrscheinlicher Singulett-Triplett-Energietransfer möglich.

Damit beide Energietransferprozesse möglichst effizient ablaufen, müssen bestimmte Resonanzbedingungen erfüllt werden. So muss ein möglichst großer Überlapp der Donator-Emission mit der Akzeptor-Absorption gegeben sein.

Grundsätzlich führt der direkte Einfang der Ladungsträger am Emittermolekül zu effizienteren OLEDs, verglichen mit der indirekten Anregung des Emitters über Förster- und Dexter-Energietransfer. Eine Ursache dafür ist, dass der für den effizienten Energietransfer notwendige spektrale Überlapp bei der Wahl der Materialien, die beim Bau des Devices zum Einsatz kommen, oftmals schwer zu realisieren ist [40].

2.6 Vergleich von organischen und metallorganischen OLED-Emittern – *Triplet-Harvesting*

Die in Kapitel 2.5 beschriebenen Prozesse, die zur Bildung eines angeregten Emittermoleküls in der Emissionsschicht (*emission layer*, EML) führen, sind für

organische Singulett-Emitter und metallorganische Triplett-Emitter vergleichbar. Entsprechend der Spinstatistik liegen nach Bildung der Exzitonen und den geschilderten Relaxationsprozessen 25 % der Emittermoleküle im S_1 -Zustand und 75 % im T_1 -Zustand vor (siehe Abbildung 11). Die durch das schwere Übergangsmetallzentrum in den Triplett-Emittern induzierte SOC (siehe Kapitel 3.2) mischt den Triplett-Zuständen Singulett-Charakter bei. Dies verändert die photophysikalischen Eigenschaften der Triplett-Emitter gegenüber den Singulett-Emittern drastisch.

Organische Emittermoleküle zeigen oft eine effiziente Fluoreszenz aus dem S_1 -Zustand in den S_0 -Grundzustand, da die ISC-Rate zwischen dem S_1 - und dem T_1 -Zustand klein ist (Zeitkonstante für das ISC ≈ 10 ns [40, 77]). Die Emissionsabklingdauern für den $S_1 \rightarrow S_0$ Übergang liegen im Bereich von Nanosekunden [40]. Die radiative Rate des $T_1 \rightarrow S_0$ Übergangs ist ebenfalls sehr klein (die Emissionslebensdauer der Phosphoreszenz für $T_1(^3\pi\pi^*) \rightarrow S_0(\pi^2)$ Übergänge kann im Bereich von Sekunden liegen), weshalb bei Raumtemperatur die angeregten T_1 -Zustände in organischen Emittermolekülen normalerweise strahlungslos deaktiviert werden. Folglich gehen 75 % der Exzitonen ungenutzt verloren und liefern keinen Beitrag zur Lichtemission (linke Seite in Abbildung 11).

Eine wesentlich bessere Situation liegt vor, wenn als Emitter metallorganische Verbindungen eingesetzt werden. Besonders günstig ist die Situation, wenn das Metallzentrum der zweiten oder dritten Übergangsperiode angehört. In diesen Komplexen ist die SOC wegen des schweren Metallzentrums sehr groß und ISC aus dem S_1 - in den T_1 -Zustand hocheffizient. Die Zeitkonstante für das ISC liegt im Bereich von Piko- bis Femtosekunden [78-80]. Eine Fluoreszenz $S_1 \rightarrow S_0$ wird folglich nicht mehr beobachtet. Darüber hinaus kann durch die starke SOC die radiative Rate des $T_1 \rightarrow S_0$ Übergangs genügend groß werden, so dass bei Raumtemperatur eine effiziente Phosphoreszenz mit Emissionslebensdauern im Bereich von Mikrosekunden auftritt und ϕ_{PL} -Werte von nahezu 100 % erreicht werden können. Somit können alle vier möglichen Spinorientierungen der Exzitonen genutzt werden, um den emittierenden T_1 -Zustand zu besetzen (rechte Seite in Abbildung 11). Dieser Prozess wird als *Triplet-Harvesting* bezeichnet. Dadurch ist theoretisch im Vergleich zu Singulett-Emittern eine Effizienzsteigerung einer OLED um das Vierfache möglich (eine gleiche strahlungslose Desaktivierung für die beiden Emittertypen sei vorausgesetzt [40, 41]).

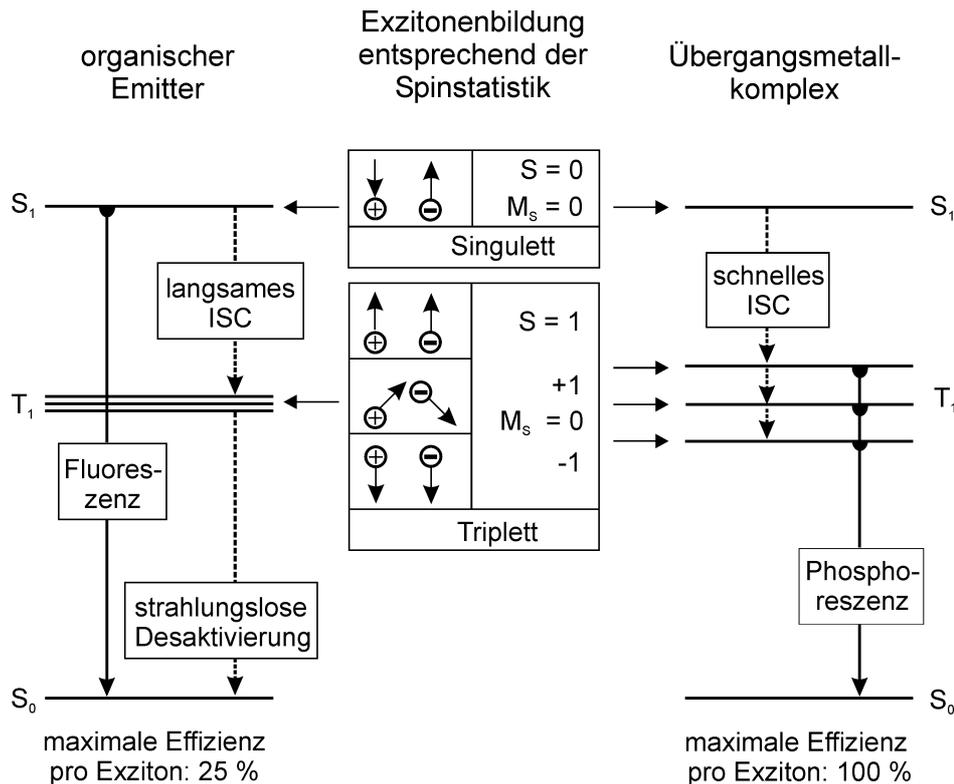


Abbildung 11: Entsprechend der Spinstatistik liegen nach der Exzitonbildung 25 % der Emittormoleküle im ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 und 75 % der Emittormoleküle im ersten angeregten Triplet-Zustand T_1 vor. Bei organischen Emittern (linke Seite) emittieren nur die S_1 -Zustände (Fluoreszenz), die T_1 -Zustände relaxieren strahlungslos. Bei Verwendung von Übergangsmetallkomplexen (rechte Seite) liegen alle Moleküle, bedingt durch sehr schnelles *intersystem crossing* (ISC), in ihren T_1 -Zuständen vor und emittieren aus diesen (Phosphoreszenz). Somit besitzen OLEDs mit Triplet-Emittern theoretisch eine vierfach höhere interne Quantenausbeute als OLEDs mit Singulett-Emittern (nach [40]).

Diese Tatsache macht die Klasse der Triplet-Emitter besonders attraktiv für das Design hocheffizienter OLEDs. Bis heute sind die effizientesten OLEDs diejenigen, die mit Ir(III)- oder Pt(II)-Emittoren in der EML realisiert wurden (vergleiche Kapitel 2.4). Abbildung 11 fasst die in diesem Kapitel beschriebenen Vorgänge für organische und Triplet-Emitter nochmals zusammen.

3 Metallorganische Triplett-Emitter

In diesem Kapitel werden spezifische Eigenschaften metallorganischer Triplett-Emitter besprochen, da sie für die photophysikalischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse von entscheidender Bedeutung sind. Es wird auf deren elektronische Zustände, die energetische Aufspaltung zwischen Singulett- und Triplett-Zustand, die Spin-Bahn-Kopplung und die Nullfeldaufspaltung eingegangen. Außerdem werden die radiativen Raten der jeweiligen Triplett-Unterniveaus I, II und III ermittelt.

3.1 Elektronische Zustände und Singulett-Triplett-Aufspaltung

Das Emissionsverhalten eines Emittermoleküls wird vor allem durch den energetisch tiefstliegenden angeregten Zustand und den Grundzustand bestimmt, folglich also durch die Molekülorbitale (MO), aus denen diese Zustände resultieren. Um einen Überblick über die möglichen emittierenden Zustände eines metallorganischen Komplexes zu bekommen, reicht es, sich auf folgende Orbitale zu beschränken: die an den Liganden lokalisierten π - und π^* -Orbitale und die d- und d*-Orbitale des Metallzentrums. Daraus ergeben sich – je nachdem wie π - und d-Orbitale energetisch zueinander liegen – z.B. die vier Grenzorbitale HOMO-1 (π -Orbital), HOMO (d-Orbital), LUMO (π^* -Orbital) und LUMO+1 (d*-Orbital) [41, 75]. Bei metallorganischen *low-spin* Komplexen ist normalerweise das HOMO mit zwei Elektronen mit antiparallelem Spin besetzt, was das Molekül diamagnetisch macht und zu einem Singulett-Grundzustand führt (S_0). Basierend auf diesen vier Grenzorbitalen lassen sich vier unterschiedliche Übergangstypen zuordnen: ligandenzentrierte Übergänge (*ligand-centered*, LC) mit $\pi\pi^*$ -Charakter, *metal-to-ligand-charge-transfer*-Übergänge (MLCT) mit $d\pi^*$ -Charakter, metallzentrierte Übergänge (*metal-centered*, MC) mit dd^* -Charakter und *ligand-to-metal-charge-transfer*-Übergänge (LMCT) mit πd^* -Charakter. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Komplexen liegen LC- und MLCT-Übergänge energetisch

am tiefsten und sind somit von entscheidender Bedeutung für die Emissionseigenschaften dieser Verbindungen. MC- und LMCT-Übergänge spielen keine Rolle, sofern die d^* -Orbitale bei ausreichend hohen Energien liegen.

Jeder der LC- und MLCT-Zustände kann als Singulett- oder Triplett-Zustand vorliegen (^1LC ($^1\pi\pi^*$)- und ^3LC ($^3\pi\pi^*$)-Zustand bzw. $^1\text{MLCT}$ ($^1d\pi^*$)- und $^3\text{MLCT}$ ($^3d\pi^*$)-Zustand). Die pro Übergangstyp resultierenden vier angeregten Zustände (ein Singulett-Zustand und ein Triplett-Zustand mit drei Triplett-Unterniveaus) sind energetisch entartet, sofern keine Wechselwirkungen zwischen den Elektronen des Zustands berücksichtigt werden. Aus spektroskopischen Messungen geht jedoch hervor, dass der angeregte Singulett- und Triplett-Zustand bei unterschiedlichen Energien liegt. Um dies zu beschreiben, muss man die Änderung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung berücksichtigen, die auftritt, wenn es zu einer HOMO-LUMO-Anregung kommt. Der T_1 -Zustand, der aus drei Unterniveaus besteht, wird energetisch stabilisiert, der S_1 -Zustand relativ dazu destabilisiert. Die Größe der Aufspaltung $\Delta E(S_1-T_1)$ beträgt zweimal das Austauschintegral K (Gleichung (10)).

$$K = \textit{konst} \times \left\langle \phi(r_1)\phi^*(r_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi(r_2)\phi^*(r_1) \right\rangle \quad (10)$$

In Gleichung (10) stellen ϕ und ϕ^* die HOMO- und LUMO-Wellenfunktionen dar, r_1 und r_2 die Koordinaten der beiden Elektronen und r_{12} den Elektron-Elektron-Abstand [81].

Bei rein organischen Molekülen findet man S_1-T_1 -Aufspaltungen $\Delta E(^1\pi\pi^*-^3\pi\pi^*)$ im Bereich von 10^4 cm^{-1} [77, 82]. Ausschlaggebend für diese beträchtliche Aufspaltung ist der starke Überlapp der Grenzorbitale und der daraus resultierende große Beitrag des Austauschintegrals. Mit zunehmender Ausdehnung des konjugierten π -Systems nimmt $\Delta E(^1\pi\pi^*-^3\pi\pi^*)$ ab (vgl. Gleichung (10)) [77, 82]. Bei metallorganischen Komplexen spielt hinsichtlich $\Delta E(S_1-T_1)$ der Metallcharakter der am Übergang beteiligten MOs eine entscheidende Rolle. Eine Zumischung von d -Orbitalen des Metalls (oder MLCT-Charakter) zu den LC-Zuständen eines Schwermetallkomplexes erhöht die räumliche Ausdehnung der Wellenfunktionen und verkleinert das Austauschintegral, wodurch $\Delta E(^1\text{LC}-^3\text{LC})$ abnimmt. Beispielsweise findet man für den Komplex $[\text{Pd}(\text{thpy})_2]$ in n -Oktan ein $\Delta E(^1\text{LC}-^3\text{LC})$ von 5418 cm^{-1} [79]. (Zum Vergleich, $\Delta E(^1\pi\pi^*-^3\pi\pi^*)$ des freien

Liganden Hthpy liegt im Bereich von 10^4 cm^{-1} [41].) Bei MLCT-Zuständen ist die räumliche Ausdehnung der MOs noch größer, als dies für LC-Zustände mit geringer d-Orbital Zumischung der Fall ist. Daraus ergibt sich, dass $\Delta E(^1\text{MLCT}-^3\text{MLCT})$ deutlich kleiner ausfällt als für LC-Zustände. $\Delta E(^1\text{MLCT}-^3\text{MLCT})$ liegt im Bereich von einigen 10^3 cm^{-1} , je nach Stärke der Zumischung an d-Orbitalen des Metalls [41, 79]. Für $[\text{Pt}(\text{thpy})_2]$ in *n*-Oktan, ein Komplex, dessen T_1 -Zustand signifikanten MLCT-Charakter besitzt, beträgt die S_1 - T_1 -Aufspaltung beispielsweise $\approx 3280 \text{ cm}^{-1}$ [79].

An dieser Stelle sei vorweggenommen, dass $\Delta E(S_1-T_1)$ auch im Nenner des Ausdrucks zur Berechnung der Energie der durch Spin-Bahn-Kopplung gestörten Triplett-Unterniveaus enthalten ist (Gleichung (15), Kapitel 3.2). Dadurch beeinflusst die Größe der S_1 - T_1 -Aufspaltung auch die energetische Lage der Triplett-Unterniveaus.

3.2 Spin-Bahn-Kopplung und Nullfeldaufspaltung

Die Triplett-Unterniveaus von organischen und metallorganischen Verbindungen zeigen auch ohne das Vorhandensein eines äußeren Magnetfelds eine energetische Aufspaltung. Sie sind in der Regel nicht entartet, und ihre Aufspaltung wird als Nullfeldaufspaltung (*zero field splitting*, ZFS) bezeichnet. Ursächlich dafür sind die Spin-Spin- sowie die Spin-Bahn-Kopplung (*spin orbit coupling*, SOC) [82]. Die ZFSs bei organischen Molekülen sind in der Regel sehr klein und liegen bei Werten um oder kleiner 0.1 cm^{-1} [40, 41, 83]. Bei metallorganischen Komplexen hingegen sind die ZFS-Werte deutlich größer. Beispielweise beträgt die ZFS des Komplexes $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 211 cm^{-1} und ist somit etwa um den Faktor 2000 größer als typische ZFS-Werte organischer Moleküle [84]. Die deutlich größere ZFS bei metallorganischen Verbindungen ist auf das Schwermetallzentrum zurückzuführen, da die hohe Kernladungszahl des Zentralions eine starke Zunahme der SOC bewirkt (siehe unten). In metallorganischen Systemen kann die Spin-Spin-Kopplung vernachlässigt werden, da ihr Beitrag zur ZFS, verglichen mit dem Beitrag der SOC, sehr klein ist [82]. Die SOC bewirkt eine Zumischung höher liegender Zustände mit Singulett- und Triplett-Charakter zum emittierenden Triplett-Zustand T_1 . Bei den T_1 -Unterniveaus eines metallorganischen Komplexes handelt es sich somit um keine „reinen“ Triplett-Zustände mehr. Diese durch die SOC

hervorgerufene Zumischung stabilisiert die T_1 -Unterniveaus verschieden stark und man erhält eine energetische Aufspaltung, die ZFS. Die theoretische Behandlung der SOC bedarf der relativistischen Quantenmechanik. Zur Beschreibung wird der Spin-Bahn-Kopplungsoperator \hat{H}_{SO} für Mehrelektronensysteme eingeführt. Er koppelt die Bahn- und Eigendrehimpulse der Elektronen miteinander. \hat{H}_{SO} lässt sich als Summe von Ein-Elektronenoperatoren $\hat{h}_{SO,i}$ wiedergeben [82, 85]:

$$\hat{H}_{SO} = \sum_i \hat{h}_{SO,i} \quad (11)$$

Wiederum lässt sich jeder Ein-Elektronenoperator $\hat{h}_{SO,i}$ näherungsweise als Summe der Beiträge aller Atome A des Moleküls schreiben:

$$\hat{h}_{SO,i} = \sum_A \hat{h}_{SO}(A) \quad (12)$$

Bei $\hat{h}_{SO}(A)$ handelt es sich um den Spin-Bahn-Kopplungsoperator des Elektrons i mit einem Bahndrehimpuls bezüglich Atom A . $\hat{h}_{SO}(A)$ kann wie folgt geschrieben werden:

$$\hat{h}_{SO}(A) = \xi_A(r) \hat{I}(A) \cdot \hat{s} \quad (13)$$

$\hat{I}(A)$ ist der Bahndrehimpulsoperator des Elektrons in Bezug auf Atom A , \hat{s} der Operator des Spindrehimpulses des Elektrons. Die Spin-Bahn-Kopplungskonstante $\xi_A(r)$ hängt vom Elektron-Kern-Abstand r und von der vierten Potenz der Ordnungszahl des Kerns ab. Für Atome der dritten Übergangsmetallperiode ist $\xi_A(r)$ groß, kleine Spin-Bahn-Kopplungskonstanten findet man in organischen Molekülen, die überwiegend aus C-Atomen aufgebaut sind. So beträgt die Spin-Bahn-Kopplungskonstante für ein Ir-Atom 3909 cm^{-1} und ist ca. 120-mal größer als für ein C-Atom mit einer Spin-Bahn-Kopplungskonstante von 32 cm^{-1} [75, 86]. In einem metallorganischen Komplex liefert somit das Zentralmetall den dominierenden Beitrag zur SOC und die Beiträge aller anderen Kerne können vernachlässigt werden. Die

Summe in Gleichung (12) vereinfacht sich somit zu $\hat{h}_{\text{SO}}(M)$, wobei M das Schwermetallzentrum darstellt. Der Spin-Bahn-Kopplungsoperator des Mehrelektronensystems lautet nun [75, 85]:

$$\hat{H}_{\text{SO}} \approx \sum_i \xi_M(\mathbf{r}_i) \hat{\mathbf{l}}_i(M) \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \quad (14)$$

Mit Hilfe des Operators \hat{H}_{SO} kann man nach störungstheoretischer Betrachtung zweiter Ordnung die Energie und somit die ZFS der gestörten Triplett-Unterniveaus i ($i = \text{I, II, III}$) berechnen [41, 85, 87]:

$$E(i) = E_{\text{T}_1} + \sum_{\text{S}_n} \frac{\left| \langle \phi_{\text{S}_n} | \hat{H}_{\text{SO}} | \phi_{\text{T}_1(i)} \rangle \right|^2}{E_{\text{T}_1} - E_{\text{S}_n}} + \sum_{\text{T}_n} \frac{\left| \langle \phi_{\text{T}_n(j)} | \hat{H}_{\text{SO}} | \phi_{\text{T}_1(i)} \rangle \right|^2}{E_{\text{T}_1} - E_{\text{T}_n}} \quad (15)$$

($E(i)$ = Energie des Triplett-Unterniveaus i ; E_{T_1} = Energie des ungestörten T_1 -Zustands; ϕ_{S_n} , $\phi_{\text{T}_n(j)}$ = ungestörte Wellenfunktionen der zumischenden Singulett- und Triplett-Zustände; E_{S_n} , E_{T_n} = Energien der zumischenden Singulett- und Triplett-Zustände) ϕ_{S_n} , ϕ_{T_n} , E_{S_n} und E_{T_n} können z.B. aus DFT-Rechnungen erhalten werden [41]. Da \hat{H}_{SO} totalsymmetrisch ist, sind die Matrixelemente in Gleichung (15) nur dann von Null verschieden, wenn die mischenden Zustände die gleiche Symmetrie aufweisen [41]. Abhängig von der Größe der jeweiligen Matrixelemente werden die drei Triplett-Unterniveaus I, II und III unterschiedlich stark energetisch stabilisiert. Daraus resultiert eine energetische Aufspaltung, die als Nullfeldaufspaltung (ZFS) bezeichnet wird. Ausgeprägte Verschiebungen von $E(\text{I})$, $E(\text{II})$ und $E(\text{III})$ treten nur dann auf, wenn die SOC zwischen den mischenden Zuständen ausreichend groß ist. Effektive SOC kann nur auftreten, wenn die Orts-Wellenfunktionen der mischenden Zustände $^{1,3}\text{MLCT}$ -Charakter besitzen, also wenn beide Wellenfunktionen einen Bahndrehimpuls bezüglich des Metallzentrums M besitzen [41, 85]. Folglich ist eine Kopplung zwischen Zuständen mit überwiegend LC-Charakter ($^{1,3}\text{LC}$ -Zustände) bzw. zwischen $^{1,3}\text{LC}$ -Zuständen und $^{1,3}\text{MLCT}$ -Zuständen nicht effizient. Bei einem Komplex, dessen emittierender Zustand überwiegend ^3LC ist, ist eine direkte SOC zu höher liegenden

3.3 Radiative Raten der Triplett-Unterniveaus

Bei organischen Molekülen ist der Übergang $T_1 \rightarrow S_0$ stark verboten und die Emissionslebensdauer der Phosphoreszenz liegt im Bereich von Sekunden. Durch SOC gewinnt jedoch der optische Übergang $T_1 \rightarrow S_0$ an Erlaubtheit. Bereits kleine Beimischungen von Singulett-Charakter zum emittierenden Triplett-Zustand T_1 metallorganischer Komplexe können die radiativen Raten der Übergänge der Triplett-Unterniveaus $k^r(i)$ (mit $i = I, II, III$) in den S_0 -Grundzustand drastisch erhöhen. Die Raten können unter Berücksichtigung der Störungstheorie nach Gleichung (16) berechnet werden [41, 82, 85, 87].

$$k^r(i) = konst \times \bar{\nu}^3 \times \left| \sum_{S_n} \frac{\langle \phi_{S_n} | \hat{H}_{SO} | \phi_{T_1(i)} \rangle \times \langle \phi_{S_0} | e\hat{r} | \phi_{S_n} \rangle}{E_{T_1} - E_{S_n}} \right|^2 \quad (16)$$

Bei $\bar{\nu}$ in Gleichung (16) handelt es sich um die Übergangsenergie (in cm^{-1}), bei $e\hat{r}$ um den Operator des elektrischen Dipolmoments (alle anderen Bezeichnungen wurden bereits in Kapitel 3.2 definiert). Auch hier müssen die mischenden Wellenfunktionen ϕ_{S_n} und $\phi_{T_1(i)}$ wieder die gleiche Symmetrie besitzen, andernfalls verschwindet das Matrixelement, und es kommt zu keiner Mischung der Zustände. Darüber hinaus hängt $k^r(i)$ von der Erlaubtheit der Übergänge aus dem Grundzustand (S_0) in die mischenden Singulett-Zustände S_n ab. Abhängig von den Matrixelementen in Gleichung (16) können die Raten $k^r(i)$ der Triplett-Unterniveaus ($i = I, II, III$) verschieden groß sein. Der Übergang $I \rightarrow 0$ ist bei metallorganischen Komplexen – wie häufig beobachtet wurde – stark verboten und stellt einen nahezu reinen Triplett-Zustand dar [41]. Hingegen ist der Übergang $III \rightarrow 0$ zumeist wesentlich stärker erlaubt [41].

Oftmals geht mit einer Zunahme der radiativen Raten der Triplett-Unterniveaus eine Zunahme der Emissionsquantenausbeute ϕ_{PL} einher (siehe Gleichung (2)). Dies ist aber nur gültig unter der Voraussetzung, dass sich die nicht-radiativen Raten k^{nr} nicht gleichermaßen ändern.

Wie in den vorangehenden Abschnitten bereits mehrfach erwähnt wurde, werden die photophysikalischen Eigenschaften von metallorganischen Komplexen durch das, durch

die SOC induzierte, Zumischen höher liegender Zustände mit Singulett- und Triplett-Charakter wesentlich beeinflusst. Bereits kleine Zumischungen an MLCT-Charakter haben drastische Auswirkungen. Ein steigender MLCT-Anteil bewirkt beispielsweise [40]:

- eine Abnahme der Singulett-Triplett-Aufspaltung $\Delta E(S_1-T_1)$,
- eine Erhöhung der ISC-Rate vom S_1 - in den T_1 -Zustand,
- eine Zunahme von $\Delta E(ZFS)$,
- eine Zunahme der radiativen Raten der Triplett-Unterniveaus und somit eine Abnahme der Phosphoreszenzlebensdauer,
- eine Zunahme der Emissionsquantenausbeute (sofern sich die nicht-radiativen Raten nicht signifikant ändern) und
- eine Veränderung der Vibrationssatellitenstruktur.

4 Theoretische Grundlagen zur Spektroskopie

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Franck-Condon- und Herzberg-Teller-Aktivität kurz erläutert. Auch die verschiedenen Prozesse der Spin-Gitter-Relaxation (SLR) werden vorgestellt. Anschließend wird auf die Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer sowie die Grundlagen der Shpol'skii-Matrix Spektroskopie eingegangen.

4.1 Schwingungssatellitenstruktur

Ein elektronischer Übergang wird normalerweise von einer Vielzahl von Vibrationssatelliten begleitet, die sowohl in Absorption bzw. Anregung als auch in Emission zu finden sind. Mit dipol-erlaubten Übergängen können Franck-Condon-Satelliten auftreten, während mit dipol- bzw. spin-verbotenen Übergängen nur Herzberg-Teller-Satelliten beobachtet werden können. Beide Mechanismen werden nachfolgend kurz besprochen.

4.1.1 Franck-Condon-Aktivität

Neben den rein elektronischen Übergängen treten in den Spektren dipol-erlaubter Übergänge Vibrationssatelliten auf, die sich im Rahmen der adiabatischen Born-Oppenheimer-Näherung beschreiben lassen [88]. Mit Hilfe dieser Näherung können in ungestörten Systemen die Kern- und die Elektronenbewegungen separiert werden (die Kernbewegung ist viel langsamer als die Bewegung der Elektronen) und die Gesamtwellenfunktion eines Zustandes kann als Produkt aus rein elektronischem (bei fester Kernkonfiguration) und rein vibronischem Anteil geschrieben werden. In Gleichung (17) und Gleichung (18) sind die separierten Gesamtwellenfunktionen

$\Psi_1(v')$ eines angeregten Zustandes 1 und $\Psi_0(v)$ des Grundzustandes 0 wiedergegeben [41, 79]:

$$\Psi_1(v') = \phi_1 \cdot \chi_1(v') \quad (17)$$

$$\Psi_0(v) = \phi_0 \cdot \chi_0(v) \quad (18)$$

Bei ϕ_1 und ϕ_0 handelt es sich um die elektronischen Wellenfunktionen des angeregten Zustands bzw. des Grundzustands (bei fester Kernkonfiguration), bei $\chi_1(v')$ und $\chi_0(v)$ um die Schwingungswellenfunktionen in harmonischer Näherung mit den Schwingungsquantenzahlen v' und v .

Das Übergangsdipolmoment für den Übergang aus dem angeregten Zustand 1 in den Grundzustand 0 kann somit in einen elektronischen und einen vibratorischen Teil separiert werden, da der Operator des elektrischen Dipolmoments $e\hat{r}$ nach der Condon-Näherung nur auf die elektronischen Wellenfunktionen wirkt [89, 90]. Man erhält:

$$\langle \Psi_1(v') | e\hat{r} | \Psi_0(v) \rangle = \langle \phi_1 | e\hat{r} | \phi_0 \rangle \cdot \langle \chi_1(v') | \chi_0(v) \rangle \quad (19)$$

Die Intensität I eines Übergangs ist proportional zum Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments. Daraus ergibt sich für die Intensität des Übergangs aus dem Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustands 1 ($v' = 0$) auf ein Schwingungsniveau (v) des Grundzustands 0:

$$I_{1,0}(v' = 0, v) \sim \left| \langle \phi_1 | e\hat{r} | \phi_0 \rangle \right|^2 \cdot \left| \langle \chi_1(v' = 0) | \chi_0(v) \rangle \right|^2 \quad (20)$$

Der erste Term auf der rechten Seite in Gleichung (20) stellt das Betragsquadrat des elektronischen Dipolmatrixelements dar und gibt die Intensität des elektronischen Übergangs wieder. Das Betragsquadrat des Überlappintegrals der Schwingungswellenfunktionen wird als Franck-Condon-Faktor bezeichnet. Dieser Faktor bestimmt die Intensität der Franck-Condon-Moden relativ zur Intensität des elektronischen Ursprungs. Franck-Condon-Aktivität kann nur beobachtet werden, wenn das rein

elektronische Übergangsmoment von Null verschieden ist. In gruppentheoretischer Beschreibung muss gelten, dass das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen der am Übergang beteiligten Zustände und des Dipoloperators die totalsymmetrische Darstellung Γ_{tot} enthält [91]:

$$\Gamma(\Psi_1(\mathbf{v}')) \otimes \Gamma(e\hat{r}) \otimes \Gamma(\Psi_0(\mathbf{v})) \subset \Gamma_{\text{tot}} \quad (21)$$

Außerdem darf der Franck-Condon-Faktor ebenfalls nicht Null werden. Dazu müssen die beteiligten Moden totalsymmetrisch sein, da der Schwingungsgrundzustand totalsymmetrisch ist [41]. In metallorganischen Komplexen treten Franck-Condon-Moden häufig in Verbindung mit den elektronischen Übergängen aus den T_1 -Unterniveaus II und III in den Grundzustand auf [41, 79].

Mit dem Huang-Rhys-Parameter S kann die Intensitätsverteilung der Franck-Condon-Moden beschrieben werden [90]:

$$|\langle \chi_1(\mathbf{v}' = 0) | \chi_0(\mathbf{v}) \rangle|^2 = \frac{e^{-S} S^v}{v!} \quad (22)$$

Der Huang-Rhys-Parameter S ist mit der Verschiebung ΔQ der Gleichgewichtslagen Q_1^0 und Q_0^0 der beteiligten elektronischen Zustände 1 und 0 verknüpft:

$$S \sim \Delta Q^2 = (Q_1^0 - Q_0^0)^2 \quad (23)$$

Aus Gleichung (22) kann ein Ausdruck abgeleitet werden, mit dessen Hilfe man den Huang-Rhys-Parameter direkt aus hochaufgelösten Spektren über das Intensitätsverhältnis zweier benachbarter Progressionsglieder ermitteln kann (mit $I_v = I_{1,0}(\mathbf{v}' = 0, \mathbf{v})$ und $v \neq 0$):

$$\frac{I_v}{I_{v-1}} = \frac{S}{v} \quad (24)$$

Die Stärke einer Progression stellt ein Maß für die Verschiebung der Gleichgewichtslagen von angeregtem Zustand und Grundzustand dar. Ist S klein, sind die Gleichgewichtslagen der Zustände 1 und 0 nur wenig verschoben. Mit zunehmendem S nimmt ΔQ zu, die Intensität des rein elektronischen Übergangs nimmt ab, und die Schwingungssatelliten der Franck-Condon-Progression gewinnen an Intensität. Franck-Condon-Moden treten nicht auf, wenn der elektronische Übergang verboten ist.

4.1.2 Herzberg-Teller-Aktivität

Wie oben bereits erläutert wurde, treten Franck-Condon-Moden nur auf, wenn der zugehörige rein elektronische Übergang erlaubt ist. Aber auch in Kombination mit stark verbotenen elektronischen Übergängen findet man häufig eine Vielzahl an Schwingungssatelliten. Um das Auftreten dieser Schwingungssatelliten beschreiben zu können, muss die so genannte vibronische oder Herzberg-Teller-Kopplung in Betracht gezogen werden. Die Kopplung zwischen Kern- und Elektronenbewegung kann nicht mehr vernachlässigt werden und die Abhängigkeit der elektronischen Wellenfunktion von den Kernkoordinaten, die zur Beschreibung der Franck-Condon-Aktivität vernachlässigt wurde, muss berücksichtigt werden. Die Erlaubtheit des Schwingungssatellitenübergangs wird durch das Zumischen eines höher liegenden Zustands, dessen Übergang in den Grundzustand Erlaubtheit besitzt, zum angeregten Zustand durch Schwingungen geeigneter Symmetrie ermöglicht. Eine theoretische Beschreibung wurde 1933 von Herzberg und Teller [92] gegeben. Sie beruht auf der Annahme, dass sich die elektronische Wellenfunktion ϕ_n bei jeder Kernkonfiguration Q in Form einer Summe von Produkten aus Q -abhängigen Faktoren $a_{n,m}(Q)$ und elektronischen Wellenfunktionen ϕ_m (bei der Gleichgewichtslage Q^0) ausdrücken lässt [75, 88]:

$$\phi_n(q, Q) = \sum_m a_{n,m}(Q) \phi_m(q, Q^0) \quad (25)$$

(q = Elektronenkoordinaten, Q = Kernkoordinaten). Nach störungstheoretischer Behandlung erster Ordnung ergibt sich aus Gleichung (25) für die elektronische Wellenfunktion:

$$\phi_n(q, Q) = \phi_n(q, Q^0) + \sum_{m \neq n} a_{n,m}(Q) \phi_m(q, Q^0) \quad (26)$$

Bei dem Summenterm auf der rechten Seite in Gleichung (26) handelt es sich um die Herzberg-Teller-Korrektur des elektronischen Anteils der adiabatischen Wellenfunktion. Die korrigierte Gesamtwellenfunktion aus elektronischem und vibronischem Anteil lautet somit:

$$\Psi_{n,i}(q, Q) = \left[\phi_n(q, Q^0) + \sum_{m \neq n} a_{n,m}(Q) \phi_m(q, Q^0) \right] \chi_{n,i}(Q) \quad (27)$$

In den Koeffizienten $a_{n,m}(Q)$ sind die Kopplungsmatrixelemente enthalten, weshalb sie vom zugrunde liegenden Kopplungsmechanismus abhängen. Bei rein vibronischer Kopplung erhält man für $a_{n,m}(Q)$ nach Störungstheorie erster Ordnung:

$$a_{n,m}(Q) = \frac{\langle \phi_m(q, Q^0) | \Delta \hat{H}(q, Q) | \phi_n(q, Q^0) \rangle}{E_n(Q^0) - E_m(Q^0)} \quad (28)$$

Bei $E_n(Q^0)$ und $E_m(Q^0)$ handelt es sich um die Energien der ungestörten Wellenfunktionen $\phi_m(q, Q^0)$ und $\phi_n(q, Q^0)$. Den Störoperator $\Delta \hat{H}(q, Q)$ erhält man durch Taylor-Reihen-Entwicklung von $\hat{H}(q, Q)$ nach den Normalkoordinaten Q_r um deren Gleichgewichtslagen Q^0 :

$$\Delta \hat{H}(q, Q) = \hat{H}(q, Q) - \hat{H}(q, Q^0) = \sum_r \left(\frac{\partial \hat{H}(q, Q)}{\partial Q_r} \right)_{Q^0} Q_r + \dots \quad (29)$$

Wie aus Gleichung (27) hervorgeht, enthält der elektronische Teil der Wellenfunktion Zumischungen anderer elektronischer Wellenfunktionen. Die Ursache dieser

Zumischung liegt in der Q -Abhängigkeit des Störoperators $\Delta\hat{H}(q, Q)$. Sie wird durch eine Auslenkung der Kerne durch eine entsprechende Schwingung bedingt. Ist für einen der zumischenden Zustände der Übergang in den Grundzustand dipol-erlaubt, so gewinnt auch der Übergang vom gestörten Zustand zum entsprechenden Vibrationsniveau des Grundzustands an Erlaubtheit. Das heißt, dass durch die Herzberg-Teller-Kopplung Vibrationsatelliten dipol-verbotener elektronischer Übergänge an Intensität gewinnen können, nicht jedoch der zugehörige elektronische Ursprung [75, 79].

Das Triplett-Unterniveau I metallorganischer Komplexe stellt oftmals einen nahezu reinen Triplett-Zustand dar. Deshalb müssen in diesem Fall spezielle Kopplungspfade berücksichtigt werden, da der Übergang I \rightarrow 0 stark spin-verboten ist:

(a) Die spin-vibronische Kopplung mischt die Wellenfunktionen zweier elektronischer Zustände verschiedener Multiplizität durch eine schwingungsinduzierte Änderung der Spin-Bahn-Kopplung [79]. Folglich muss der Spin-Bahn-Kopplungsoperator \hat{H}_{so} mitberücksichtigt werden. Der Hamiltonoperator lautet [75]:

$$\hat{H}(q, Q) = \hat{H}_0(q, Q^0) + \hat{H}_{so}(q, Q^0) \quad (30)$$

Entsprechend Gleichung (29) erhält man als Störoperator [75, 93]:

$$\Delta\hat{H}(q, Q) = \sum_r \left\{ \left(\frac{\partial\hat{H}_0(q, Q)}{\partial Q_r} \right)_{Q^0} + \left(\frac{\partial\hat{H}_{so}(q, Q)}{\partial Q_r} \right)_{Q^0} \right\} Q_r + \dots \quad (31)$$

Dieser Mechanismus wurde von Albrecht [93] vorgeschlagen und erstmals durch Yersin et al. [79, 94, 95] experimentell bestätigt. Er tritt vor allem bei Metall-Ligand-Schwingungen auf, da Vibrationen des Zentralmetalls, die mit einer Veränderung der d-Elektronendichte im Bereich des organischen Liganden einhergehen, eine signifikante Änderung in der effektiven Spin-Bahn-Kopplung induzieren können [79]. Dies ist aber nur für Zustände mit ausreichend MLCT-Charakter gültig, da nur bei ihnen die Spin-Bahn-Kopplung effektiv ist.

(b) Ein zweistufiger Mechanismus aus vibronischer Kopplung und Spin-Bahn-Kopplung kann auch für das Auftreten von Vibrationsatelliten in Kombination mit

verbotenen 0-0-Übergängen verantwortlich sein. Dieser Kopplungsmechanismus ist vor allem bei Intra-Ligand-Schwingungen von Bedeutung, welche nicht in der Lage sind, den Spin-Bahn-Kopplungsoperator zu modulieren, da das Schwermetallzentrum nicht an diesen Schwingungen beteiligt ist [79]. Der spin- und dipol-verbotene Übergang erhält Singulett-Charakter durch direkte Spin-Bahn-Kopplung mit einem höher liegenden Singulett-Zustand S_n , dessen Wellenfunktion die gleiche Symmetrie besitzen muss. Diese Kopplung lockert das Spin-Verbot, nicht jedoch das Symmetrieverbot. Durch vibronische Kopplung des beigemischten Singuletts S_n mit einem höher liegenden Singulett-Zustand S_m , dessen Übergang in den Grundzustand ausreichend dipol-erlaubt ist, wird auch das Symmetrieverbot gelockert [79].

4.2 Spin-Gitter-Relaxation

Bei tiefer Temperatur werden sowohl die Emissionseigenschaften als auch die Besetzungsdynamik der drei Triplett-Unterniveaus metallorganischer Komplexe durch die Relaxationszeiten zwischen diesen drei Zuständen mitbestimmt. Bei kleinen Energieabständen (im Bereich einiger cm^{-1} oder kleiner) zwischen den Triplett-Unterniveaus können diese Relaxationszeiten sehr lang (viele ns bis μs) und somit experimentell gut zugänglich werden. Ausschlaggebend für diese langen Relaxationszeiten ist, dass die Überschussenergie bei der strahlungslosen Relaxation von einem energetisch höher liegenden Triplett-Unterniveau in ein tiefer liegendes nur schwer an die Matrix abgegeben werden kann, da die Zustandsdichte der Phononen (Zustandsdichte von Gitterschwingungen) in diesem kleinen Energiebereich sehr gering ist. Außerdem muss es bei der Relaxation zu einem Spin-Umklapp kommen, der durch die Wechselwirkung der Triplett-Unterniveaus mit Phononen ermöglicht wird [41]. Dieser Prozess der strahlungslosen Relaxation zwischen zwei Triplett-Unterniveaus mit Spin-Umklapp wird als Spin-Gitter-Relaxation (*spin-lattice relaxation*, SLR) bezeichnet. Phononen können Fluktuationen der Eigenschaften von Molekülen hervorrufen, die ein Umklappen des Spins mit sich bringen. Beispielsweise können sich durch die Wechselwirkung intramolekulare Abstände ändern, was wiederum die

elektronische Ladungsverteilung im Molekül, die Spin-Bahn-Kopplung oder das Mischen verschiedener Zustände beeinflusst [41, 96-105].

Man unterscheidet zwischen drei verschiedenen Mechanismen der Spin-Gitter-Relaxation: dem direkten Prozess, dem Orbach-Prozess und dem Raman-Prozess (siehe Abbildung 13) [99-105]. Diese drei Prozesse werden im Folgenden kurz erläutert.

4.2.1 Direkter Prozess

Beim direkten Prozess der Spin-Gitter-Relaxation wird bei der Relaxation vom Zustand II in den Zustand I ein Phonon der Energie $\Delta E_{II,I}$ emittiert und an das Wirtsgitter abgegeben („Abwärtsprozess“, siehe Abbildung 13a).

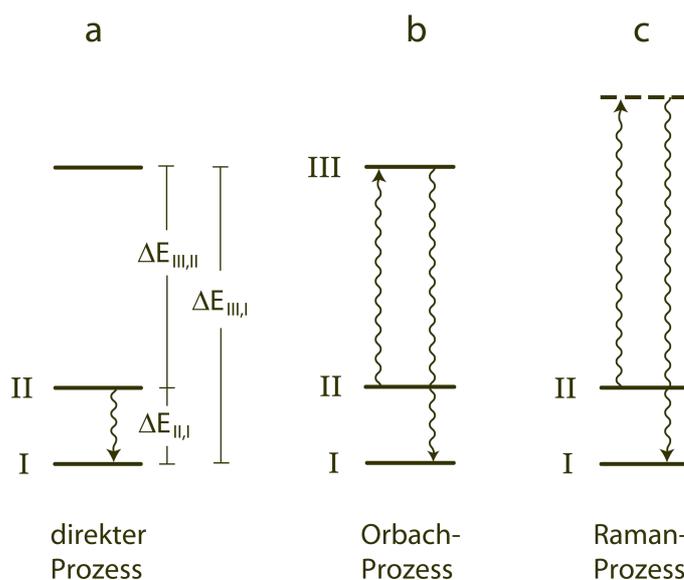


Abbildung 13: Die Abbildung stellt schematisch die drei Mechanismen der Spin-Gitter-Relaxation dar. Bei den Zuständen I, II und III handelt es sich z.B. um die Triplet-Unterniveaus des T_1 -Zustands eines metallorganischen Komplexes. Nach [79].

Bei tiefen Temperaturen dominiert die Rate $k_{II,I}^{SLR}$ (direkt) des direkten Prozesses über die anderen Spin-Gitter-Relaxationsprozesse (siehe unten). Außerdem zeigt die Rate $k_{II,I}^{SLR}$ (direkt) nur eine geringe Temperaturabhängigkeit. Bei höheren Temperaturen kann

es auch zur Absorption eines Phonons der Energie $\Delta E_{II,I}$ kommen. Dabei handelt es sich dann um den „Aufwärtsprozess“ aus dem Zustand I in den Zustand II. Die messbare Rate $k_{II,I}^{\text{SLR}}$ (direkt) stellt die Nettorate aus „Abwärts- und Aufwärtsprozess“ dar und kann wie folgt angegeben werden [95, 101-103, 106, 107]:

$$k_{II,I}^{\text{SLR}}(\text{direkt}) = \frac{3}{2\pi\hbar^4 \rho v^5} \cdot \left| \langle II | V | I \rangle \right|^2 \cdot (\Delta E_{II,I})^3 \cdot \coth(\Delta E_{II,I} / 2k_B T) \quad (32)$$

ρ gibt die Massendichte des Matrixmaterials an und v die mittlere Schallgeschwindigkeit in der Matrix. k_B ist die Boltzmann-Konstante. Der Störoperator V induziert den Spin-Umklapp. Er koppelt die Phononen mit den elektronischen Zuständen I und II. Es sei noch angemerkt, dass für $T \rightarrow 0$ K $\coth(\Delta E_{II,I} / 2k_B T)$ gegen Eins geht. Darüber hinaus wird bei $T \rightarrow 0$ K die Gesamtrate der Spin-Gitter-Relaxation durch die Rate des direkten Prozesses bestimmt, da die Raten der beiden anderen Prozesse (Orbach- und Raman-Prozess) gegen Null gehen (siehe unten).

4.2.2 Orbach-Prozess

Bei höheren Temperaturen kann die Relaxation zwischen II und I auch indirekt über einen Zwei-Phononen-Prozess unter Beteiligung eines dritten realen Zustands erfolgen (siehe Abbildung 13b). Dieser Vorgang wird als Orbach-Prozess bezeichnet. Dabei wird ein Phonon der Energie $\Delta E_{III,II}$ absorbiert und anschließend ein Phonon der Energie $\Delta E_{III,I}$ emittiert. Der entsprechende umgekehrte Prozess („Aufwärtsprozess“) findet ebenfalls statt. Die Rate $k_{II,I}^{\text{SLR}}$ (Orbach) kann durch folgenden Ausdruck beschrieben werden [107, 108]:

$$k_{II,I}^{\text{SLR}}(\text{Orbach}) = \frac{C_{III,II} C_{III,I} (e^{\Delta E_{III,II}/k_B T} + e^{\Delta E_{III,I}/k_B T})}{C_{III,I} e^{\Delta E_{III,I}/k_B T} (e^{\Delta E_{III,II}/k_B T} - 1) + C_{III,II} e^{\Delta E_{III,II}/k_B T} (e^{\Delta E_{III,I}/k_B T} - 1)} \quad (33)$$

Folgende Abkürzungen wurden in Gleichung (33) verwendet:

$$C_{III,I} = \frac{3}{2\pi\hbar^4 \rho_V^5} \cdot \left| \langle III | V | I \rangle \right|^2 \cdot (\Delta E_{III,I})^3 \quad (34)$$

$$C_{III,II} = \frac{3}{2\pi\hbar^4 \rho_V^5} \cdot \left| \langle III | V | II \rangle \right|^2 \cdot (\Delta E_{III,II})^3 \quad (35)$$

Der Ausdruck in Gleichung (33) gibt die Rate des Orbach-Prozesses bei einem beliebigen Aufspaltungsmuster der drei beteiligten Zustände wieder. Unter der Annahme, dass $\Delta E_{III,I} \approx \Delta E_{III,II} = \Delta E$, d.h. $\Delta E_{II,I}$ ist klein verglichen mit $\Delta E_{III,I}$, kann ausgehend von Gleichung (33) der ursprünglich von Orbach hergeleitete Ausdruck für die Ratenkonstante erhalten werden [102-105]:

$$k_{II,I}^{\text{SLR}}(\text{Orbach}) = \frac{2C_{III,II}C_{III,I}}{(C_{III,I} + C_{III,II})} \cdot \frac{1}{e^{\Delta E/k_B T} - 1} \quad (36)$$

Gleichung (36) vereinfacht sich weiter, wenn $\Delta E \gg k_B T$, und man erhält:

$$k_{II,I}^{\text{SLR}}(\text{Orbach}) = \text{konst} \cdot (\Delta E)^3 \cdot e^{-\Delta E/k_B T} \quad (37)$$

Abschließend sei angemerkt, dass sowohl für $T \rightarrow 0$ K als auch für $\Delta E \rightarrow 0$ cm⁻¹ die Rate $k_{II,I}^{\text{SLR}}(\text{Orbach})$ gegen Null geht.

4.2.3 Raman-Prozess

Wie der Orbach-Prozess ist auch der Raman-Prozess der Spin-Gitter-Relaxation ein Zwei-Phononen-Prozess. Die Relaxation zwischen den Zuständen II und I verläuft nicht über ein reales, sondern über ein virtuelles Zwischen-Niveau (in Abbildung 13c gestrichelt eingezeichnet). Dieser Mechanismus kann auch als Phononenstreuung

angesehen werden. Die Temperaturabhängigkeit der Ratenkonstante des Raman-Prozesses kann näherungsweise durch folgenden Ausdruck wiedergegeben werden:

$$k_{\text{II,I}}^{\text{SLR}}(\text{Raman}) = R \cdot T^n \quad (38)$$

R stellt eine Konstante dar und der Exponent n hat den Wert 5 oder 7 (für Nicht-Kramers-Verbindungen [99]). Bei den bisher untersuchten metallorganischen Komplexen beschreibt die T^5 -Abhängigkeit die experimentell erhaltenen Ergebnisse deutlich besser als die T^7 -Abhängigkeit [108, 109]. Sofern ein höher liegender elektronischer Zustand zugänglich ist (z.B. der Zustand III), ist der Raman-Prozess normalerweise weniger effektiv als der Orbach-Prozess.

4.3 Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer

Ist die Nullfeldaufspaltung nicht über hochaufgelöste Spektren zugänglich, kann sie dennoch häufig über die Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer der Triplett-Unterniveaus I, II und III bestimmt werden [110-112], sofern sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet und sich die Besetzungszahlen der Triplett-Unterniveaus gemäß der Boltzmann-Verteilung verhalten. Nach Anregung stellt sich das thermische Gleichgewicht durch ausreichend schnelle Spin-Gitter-Relaxation ein, und das System emittiert mit der messbaren Abklingzeit τ_{av} der Emission.

Allgemein gilt unter der Annahme schneller Thermalisierung für die Zerfallsdynamik eines Systems aus p emittierenden Zuständen [111, 113-115]:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^p n_i = - \sum_{i=1}^p k_i n_i \quad (39)$$

N ist die gesamte Besetzungszahl des Systems zur Zeit t . n_i die Besetzungszahl und k_i die Ratenkonstante der Depopulation (Summe radiativer und nicht-radiativer Ratenkonstanten) des i -ten Zustands. k_i wird als temperaturunabhängig angenommen.

Nimmt man eine Boltzmann-Verteilung an, lassen sich die Besetzungszahlen n_i der einzelnen Zustände wie folgt schreiben:

$$n_i = \frac{e^{\frac{-E_i}{k_B T}}}{\sum_{j=1}^p e^{\frac{-E_j}{k_B T}}} N \quad (40)$$

Bei E_i und E_j handelt es sich um die Energie des i -ten bzw. j -ten Zustands, bei T um die absolute Temperatur und bei k_B um die Boltzmann-Konstante. Setzt man Gleichung (40) in Gleichung (39) ein, erhält man:

$$\frac{dN}{dt} = - \frac{\sum_{i=1}^p k_i e^{\frac{-E_i}{k_B T}}}{\sum_{j=1}^p e^{\frac{-E_j}{k_B T}}} N \quad (41)$$

Erweitert man nun Zähler und Nenner in Gleichung (41) mit $e^{E_1/k_B T}$ und setzt $E_i - E_1 = \Delta E_{i,1}$ bzw. $E_j - E_1 = \Delta E_{j,1}$, ergibt sich folgender allgemeiner Ausdruck für ein p -Niveau-System [111]:

$$\frac{dN}{dt} = - \frac{1}{\tau_{av}} N = -k_{av} N = - \frac{\sum_{i=1}^p k_i e^{\frac{-\Delta E_{i,1}}{k_B T}}}{\sum_{j=1}^p e^{\frac{-\Delta E_{j,1}}{k_B T}}} N \quad (42)$$

Mit Gleichung (42) wird ein monoexponentielles Abklingen eines Systems aus p Niveaus mit der temperaturabhängigen Emissionslebensdauer τ_{av} beschrieben. Überträgt man Gleichung (42) auf einen thermalisierten Triplett-Zustand mit den drei Unterniveaus I, II und III (mit $E_I < E_{II} < E_{III}$), vereinfacht sich Gleichung (42) zu:

$$k_{\text{av}} = \frac{k_{\text{I}} + k_{\text{II}} e^{\frac{-\Delta E_{\text{II,I}}}{k_{\text{B}}T}} + k_{\text{III}} e^{\frac{-\Delta E_{\text{III,I}}}{k_{\text{B}}T}}}{1 + e^{\frac{-\Delta E_{\text{II,I}}}{k_{\text{B}}T}} + e^{\frac{-\Delta E_{\text{III,I}}}{k_{\text{B}}T}}} \quad (43)$$

Durch Anpassung der Parameter in Gleichung (43) an den experimentell bestimmten $\tau(T)$ Verlauf können die Nullfeldaufspaltungsparameter $\Delta E_{\text{II,I}}$ und $\Delta E_{\text{III,I}}$ (mit $\Delta E_{\text{II,I}} = E_{\text{II}} - E_{\text{I}}$ und $\Delta E_{\text{III,I}} = E_{\text{III}} - E_{\text{I}}$) sowie die Ratenkonstanten k_{I} , k_{II} und k_{III} bestimmt werden.

4.4 Shpol'skii-Matrix Spektroskopie

Baut man Emittermoleküle in glasartige Matrizen (z.B. Alkohole, Ether, *iso*-Alkane) ein, erfolgt dies in der Regel ungeordnet. Man erhält stark inhomogen verbreiterte Linien der elektronischen und vibronischen Absorptions- bzw. Emissionsübergänge und somit breite und unstrukturierte Absorptions- bzw. Emissionsspektren. Eine Möglichkeit zur Linienverschmälerung in der Spektroskopie beruht auf dem isolierten Einbau der Emittermoleküle in eine polykristalline *n*-Alkan-Tieftemperaturmatrix (Shpol'skii-Effekt). Bei tiefen Temperaturen erstarren diese Matrizen polykristallin [116] und die *n*-Alkan-Moleküle liegen als Zick-Zack-Ketten in *s-trans*-Konformation vor [117]. Dabei werden *n*-Alkan-Moleküle durch die Gastmoleküle (Emittermoleküle) auf ihren Gitterplätzen substituiert und Mischkristalle entstehen [118-120]. Im Idealfall besitzen alle Gastmoleküle im Mischkristall eine identische Umgebung und erfahren dadurch die gleichen Wechselwirkungen mit der Matrix. Die elektronische Struktur der Gastmoleküle in der Einbaulage ist nahezu identisch (alle Gastmoleküle weisen eine identische Übergangsenergie auf), und die inhomogene Verbreiterung der elektronischen und vibronischen Banden der Gastmoleküle verringert sich bei tiefen Temperaturen auf wenige cm^{-1} . Da aber in der Regel beim Einbau der Gastmoleküle in die polykristalline Matrix diese beispielsweise unterschiedlich orientiert sein können, kommt es oftmals zur Bildung verschiedener Einbaulagen. In jeder Einbaulage erfahren die Gastmoleküle unterschiedliche Wechselwirkungen mit ihren jeweiligen unterschiedlichen Umgebungen, was zu unterschiedlichen Übergangsenergien der verschiedenen Einbaulagen führt. Durch den Einsatz von durchstimmbaren

Farbstofflasern ist es aber meistens möglich, nur bestimmte Einbaulagen selektiv anzuregen und damit die Spektren für die Interpretation stark zu vereinfachen. Die energetisch tieflegendsten Übergänge der polykristallinen *n*-Alkan-Matrizen liegen bei über 65000 cm^{-1} ($\sigma\sigma^*$ -Zustände) [121]. Dadurch wird einer Überschneidung mit Übergängen der Gastmoleküle über einen weiten spektralen Bereich aus dem Weg gegangen. Um die Shpol'skii-Matrixisolationstechnik erfolgreich anwenden zu können, müssen die Gastmoleküle folgende Kriterien erfüllen:

- Das Gastmolekül muss wie die *n*-Alkane ungeladen sein und darf nur ein geringes oder kein elektrisches Dipolmoment besitzen [122].
- Die Geometrien von Gast- und Matrixmolekül sollten ähnlich sein.
- Die Gitterstruktur der *n*-Alkan-Matrizen darf durch die Gastmoleküle nicht wesentlich gestört werden.
- Die Gastmoleküle sollten eine planare oder annähernd planare Struktur besitzen, damit sie Matrixmoleküle substituieren können.

Damit es beim Einbau der Gastmoleküle zu keiner Aggregation kommt, wird deren Konzentration gering gehalten. Typische Konzentrationen von Emittermolekülen in Shpol'skii-Matrizen liegen im Bereich von 10^{-5} mol/L bis 10^{-4} mol/L . Zusätzlich kann eine Aggregation auch durch schnelles Abkühlen der Probe vermieden werden [117].

Die in dieser Arbeit bei tiefen Temperaturen spektroskopisch charakterisierten cyclometallierten Ir(III)-Komplexe wurden dazu in polykristallines Dichlormethan (DCM) dotiert. Für Ir(III)-Komplexe ist es möglich, in dieser Matrix hochaufgelöste Spektren zu erhalten. DCM verhält sich somit ähnlich einer Shpol'skii-Matrix, jedoch für oktaedrische Systeme.

5 Festkörperstrukturen

Von den Komplexen [Pt(thpy)(acac)], [Pt(L1)(acac)] und [Ir(thpy)₂(acac)] konnten Einkristalle von ausreichender Qualität für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. In diesem Kapitel werden die gewonnenen Ergebnisse vorgestellt und wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel der einzelnen Moleküle diskutiert. Auch wird – soweit relevant – auf Packungseffekte und daraus resultierende Wechselwirkungen der Komplexmoleküle im Kristall eingegangen.

5.1 Festkörperstruktur von [Pt(thpy)(acac)]

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete orange-rote Einkristalle erhält man durch Kristallisation aus Dichlormethan/Diethylether. [Pt(thpy)(acac)] kristallisiert in der zentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Zellvolumen beträgt $1383.47(19) \text{ \AA}^3$. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül (Abbildung 14). In Tabelle 1 sind die Abmessungen sowie die Winkel der Elementarzelle wiedergegeben.

Das Metallzentrum liegt in der für Pt(II)-Komplexe mit d^8 -Elektronenkonfiguration typischen verzerrt quadratisch-planaren Koordination vor. Im Kristall beträgt die Abweichung von der idealen Planarität 0.6° (Winkel zwischen den Chelat-Ebenen, die von den Atomen N1–Pt1–C1 und O1–Pt1–O2 aufgespannt werden).

In Tabelle 2 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel aufgeführt. Der Pt1–C1-Abstand beträgt $1.984(6) \text{ \AA}$ und stimmt mit den Pt–C-Abständen vergleichbarer Komplexe aus der Literatur sehr gut überein (z.B. [*cis*-Pt(thpy)₂] mit einem Pt–C-Abstand von $1.989(6) \text{ \AA}$) [37, 123-125]. Die Bindungslänge Pt1–N1 beläuft sich auf $1.986(6) \text{ \AA}$ und passt ebenfalls gut zu den aus der Literatur bekannten Pt–N-Abständen ($1.972(19) \text{ \AA}$ - $2.040(10) \text{ \AA}$) [37, 123, 125, 126]. Für die Pt1–O1- und Pt1–O2-Abstände findet man $2.071(4) \text{ \AA}$ und $2.017(5) \text{ \AA}$. Auch diese Bindungslängen befinden sich in einem Bereich, den man von anderen cyclometallierten Pt-Acetylacetonat-Komplexen kennt ($1.985(6) \text{ \AA}$ - $2.156(15) \text{ \AA}$) [37,

123, 125, 127]. Die größere Bindungslänge ist dem O-Atom *trans* zum koordinierenden C-Atom des cyclometallisierenden Liganden zuzuordnen. Dieses Verhalten wird in der Literatur als *trans*-Effekt bezeichnet [128]. Die Winkel N1–Pt1–C1 und O1–Pt1–O2 betragen $80.6(3)^\circ$ bzw. $92.55(19)^\circ$ und sind typisch für cyclometallierte Acetylacetonat-Pt(II)-Komplexe [37, 123, 125, 127, 129].

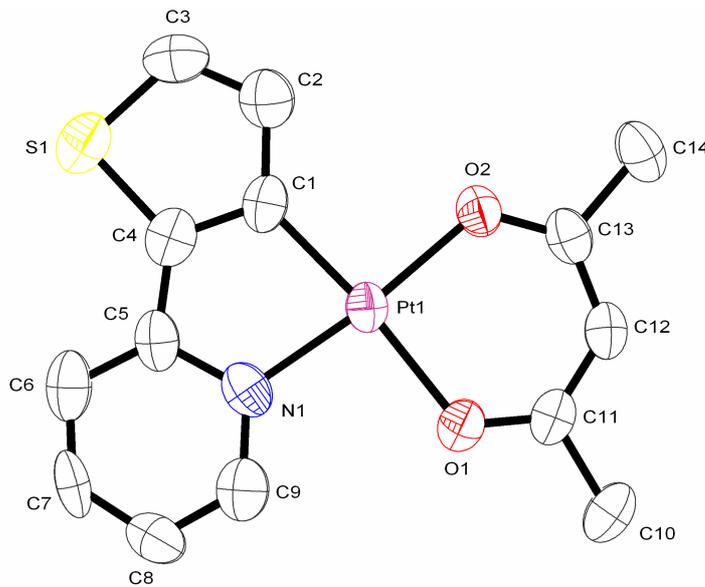


Abbildung 14: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von [Pt(thpy)(acac)]. Die Ellipsoide geben 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome wieder. Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Im Kristall sind die $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ -Moleküle in Form zentrosymmetrischer Kopf-Schwanz-Dimere gepackt (vgl. Abbildung 15). Der Abstand zwischen den Molekülebenen eines Dimers beträgt ca. 3.58 \AA , was auf schwache $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem π -System des cyclometallisierenden Liganden und dem π -System des Acetylacetonat-Liganden hindeutet [37, 125, 128]. Der Pt–Pt-Abstand in den Dimeren beträgt $3.705(5) \text{ \AA}$ und ist somit größer als der Abstand der wechselwirkenden π -Systeme. Weitere Einzelheiten zur Bestimmung der Festkörperstruktur sind in Kapitel 8.3 aufgeführt.

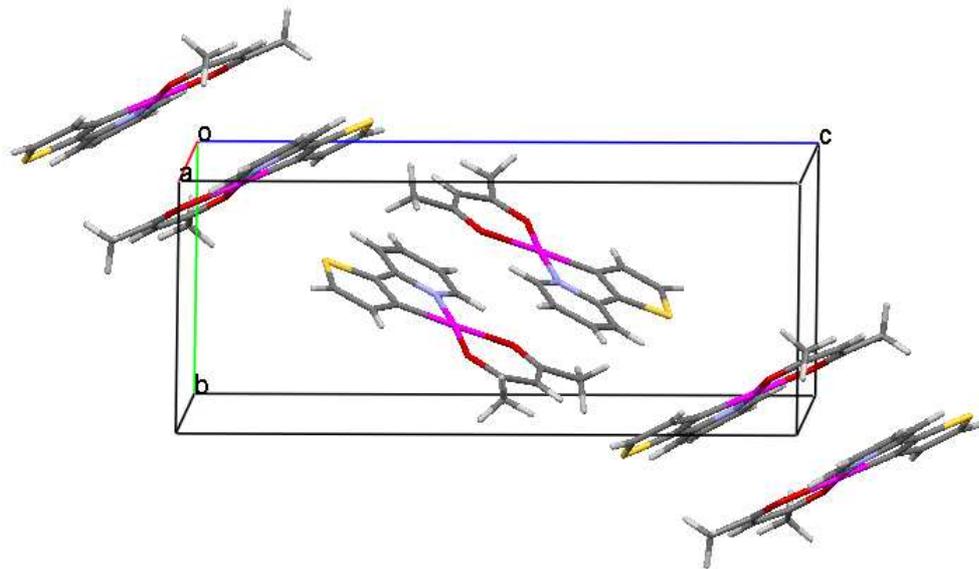


Abbildung 15: Packung der $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ -Komplexe im Kristall. Die Elementarzelle ist eingezeichnet und die Achsen sind mit a, b und c bezeichnet.

Tabelle 1: Abmessungen der Elementarzelle von $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$. In Klammern ist die Standardabweichung in der letzten Ziffer angegeben.

Kantenlänge [\AA]	Winkel [$^\circ$]
$a = 9.2894(7)$	$\alpha = 90$
$b = 7.8569(6)$	$\beta = 97.734(9)$
$c = 19.1293(16)$	$\gamma = 90$

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel von [Pt(thpy)(acac)]. In Klammern ist die Standardabweichung in der letzten Ziffer angegeben. Die Nummerierung der Atome ist Abbildung 14 zu entnehmen.

Bindungslängen [Å]		Winkel [°]	
Pt1–C1	1.984(6)	O1–Pt1–O2	92.55(19)
Pt1–N1	1.986(6)	N1–Pt1–C1	80.6(3)
Pt1–O1	2.071(4)	O1–Pt1–N1	93.6(2)
Pt1–O2	2.017(5)	O2–Pt1–C1	93.3(3)
N1–C5	1.398(9)	O1–Pt1–C1	174.1(3)
C1–C4	1.365(11)	O2–Pt1–N1	173.9(2)
C4–C5	1.433(11)	C1–C4–C5–N1	0.0(9)

5.2 Festkörperstruktur von [Pt(L1)(acac)]

Orange-rote Einkristalle des Komplexes [Pt(L1)(acac)], die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, kristallisieren aus Dichlormethan/ Diethylether. Die Verbindung kristallisiert in der zentrosymmetrischen, triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Zellvolumen von 967.49(7) Å³. In der asymmetrischen Einheit findet man einen Komplex wieder (Abbildung 16). In Tabelle 3 sind die Abmessungen sowie die Winkel der Elementarzelle wiedergegeben.

Wie beim Komplex [Pt(thpy)(acac)] ist auch hier das Metallzentrum leicht verzerrt quadratisch-planar koordiniert. Dies ist typisch für Pt(II)-Komplexe mit d⁸-Elektronenkonfiguration. Im Kristall beträgt die Abweichung von der idealen Planarität 1.32° (Winkel zwischen den Chelat-Ebenen, die von den Atomen N1–Pt1–C1 und O1–Pt1–O2 aufgespannt werden).

Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel sind in Tabelle 4 angegeben. Der Pt1–C1-Abstand beträgt 1.957(3) Å und stimmt mit den Pt–C-Abständen vergleichbarer Komplexe sehr gut überein [37, 123-125] (vgl. auch Kapitel 5.1). Die Pt1–N1-Bindungslänge beträgt 2.004(3) Å (vgl. [37, 123, 125, 126]). Für die

Pt1–O1- und Pt1–O2-Abstände findet man 2.080(2) Å und 2.000(3) Å. Auch diese Bindungslängen befinden sich in einem Bereich, den man von anderen cyclometallierten Acetylacetonat-Komplexen kennt [37, 123, 125, 127]. Aufgrund des *trans*-Effekts des koordinierenden C-Atoms des cyclometallisierenden Liganden ist die größere Pt–O-Bindungslänge wiederum dem O-Atom *trans* zum koordinierenden C-Atom zuzuordnen (s.o.). Die Winkel N1–Pt1–C1 und O1–Pt1–O2 betragen 81.16(13)° bzw. 92.43(9)° und sind typisch für cyclometallierte Acetylacetonat-Pt(II)-Komplexe [37, 123, 125, 127, 129].

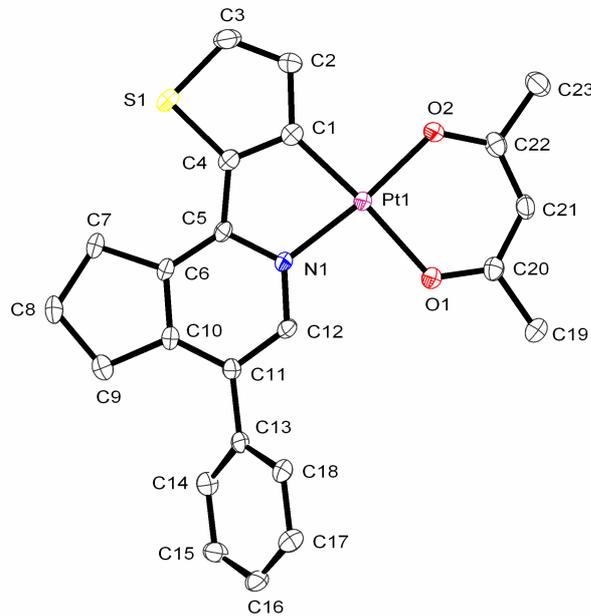


Abbildung 16: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von [Pt(L1)(acac)]. Die Ellipsoide geben 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome wieder. Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

In Abbildung 17 ist die Packung der [Pt(L1)(acac)] Moleküle im Kristall wiedergegeben. Die Komplexe liegen als zentrosymmetrische Kopf-Schwanz-Dimere vor (Abbildung 17). Der Abstand zwischen den Molekülebenen eines Dimers beträgt ca. 3.53 Å. Dies deutet auf schwache $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Bereichen der [Pt(L1)(acac)]-Komplexe hin [37, 125, 128]. Darüber hinaus sind die [Pt(L1)(acac)]-Moleküle im Kristall schichtförmig angeordnet (Abbildung 18). Die

Schichtabstände betragen abwechselnd 3.53 Å bzw. 3.47 Å. Anders als beim Komplex [Pt(thpy)(acac)] treten keine Pt–Pt-Wechselwirkungen auf, da der kürzeste Pt–Pt-Abstand in den Dimeren 5.726 Å beträgt. Der Torsionswinkel C12–C11–C13–C18, um den der Phenylsubstituent am Pyridinring aus der Ebene gedreht ist, beträgt 44.0(5)°. Weitere Einzelheiten zur Bestimmung der Festkörperstruktur sind in Kapitel 8.3 aufgeführt.

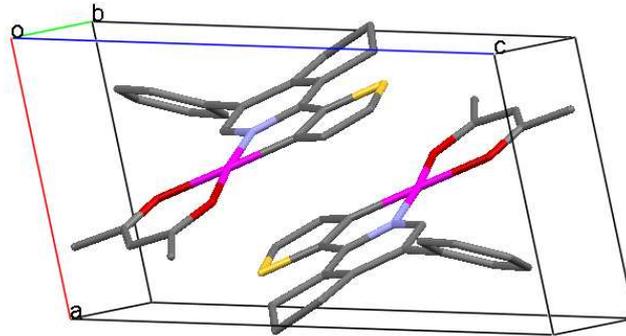


Abbildung 17: Packung der [Pt(L1)(acac)]-Komplexe im Kristall. Die Elementarzelle ist eingezeichnet und die Achsen sind mit a, b und c bezeichnet. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

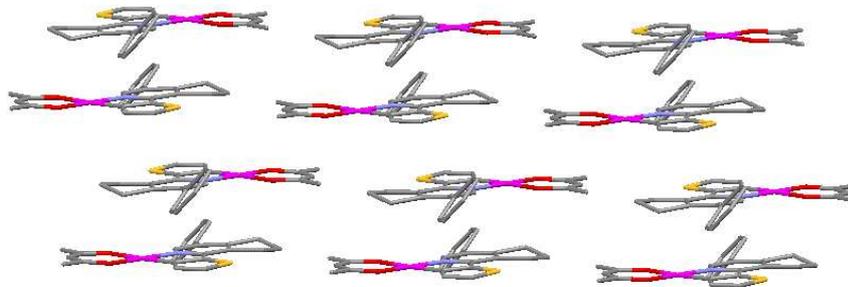


Abbildung 18: Schichtanordnung der [Pt(L1)(acac)]-Komplexe im Kristall. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Tabelle 3: Abmessungen der Elementarzelle von [Pt(L1)(acac)]. In Klammern ist die Standardabweichung in der letzten Ziffer angegeben.

Kantenlänge [Å]	Winkel [°]
a = 7.3848(3)	$\alpha = 66.667(4)$
b = 12.2243(5)	$\beta = 73.607(3)$
c = 12.2985(4)	$\gamma = 76.079(3)$

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel von [Pt(L1)(acac)]. In Klammern ist die Standardabweichung in der letzten Ziffer angegeben. Die Nummerierung der Atome ist Abbildung 16 zu entnehmen.

Bindungslängen [Å]		Winkel [°]	
Pt1–C1	1.957(3)	O1–Pt1–O2	92.43(9)
Pt1–N1	2.004(3)	N1–Pt1–C1	81.16(13)
Pt1–O1	2.080(2)	O1–Pt1–N1	94.13(10)
Pt1–O2	2.000(3)	O2–Pt1–C1	92.28(13)
N1–C5	1.369(4)	O1–Pt1–C1	175.23(13)
C1–C4	1.370(5)	O2–Pt1–N1	173.34(9)
C4–C5	1.443(5)	C1–C4–C5–N1	0.1(5)
		C12–C11–C13–C18	44.0(5)

5.3 Festkörperstruktur von [Ir(thpy)₂(acac)]

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete orange-rote Einkristalle des Komplexes [Ir(thpy)₂(acac)] erhält man durch Kristallisation aus Dichlormethan/Diethylether. Die Verbindung kristallisiert in der zentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Zellvolumen beträgt $2116.8(4) \text{ \AA}^3$ und die asymmetrischen Einheit weist ein Molekül auf (Abbildung 19). In Tabelle 5 sind die Abmessungen sowie die Winkel der Elementarzelle wiedergegeben.

Typisch für Ir(III)-Komplexe mit d^6 -Elektronenkonfiguration ist die verzerrt oktaedrische Koordination des Metallzentrums. Die koordinierenden C-Atome C12 und C21 der beiden Thienylpyridin-Liganden stehen *cis* zueinander, die beiden koordinierenden N-Atome N1 und N2 sind *trans* zueinander angeordnet.

In Tabelle 6 sind ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel angegeben. Die Abstände Ir1–C12 und Ir1–C21 betragen 1.985(6) Å bzw. 1.991(5) Å und stimmen mit den Ir–C-Abständen vergleichbarer Komplexe sehr gut überein [130-135]. Die Bindungslängen Ir1–N1 und Ir1–N2 betragen 2.047(6) Å und 2.039(5) Å und sind mit aus der Literatur bekannten Ir–N-Bindungslängen vergleichbar [130-135]. Für die Ir1–O1- und Ir1–O2-Bindungen findet man 2.132(4) Å und 2.133(4) Å. Auch diese Bindungslängen befinden sich in einem Bereich, den man von anderen cyclometallierten Ir(III)-Acetylacetonaten kennt [130, 131, 134, 135]. Die Bindungswinkel N1–Ir1–N2 ($173.75(18)^\circ$), N1–Ir1–C12 ($80.3(2)^\circ$), N2–Ir1–C21 ($80.3(2)^\circ$), O1–Ir1–O2 ($88.90(14)^\circ$), N1–Ir1–O1 ($88.60(18)^\circ$) und O2–Ir1–C21 ($92.80(18)^\circ$) sind typisch für cyclometallierte Ir(III)-Acetylacetonat-Komplexe [130-135].

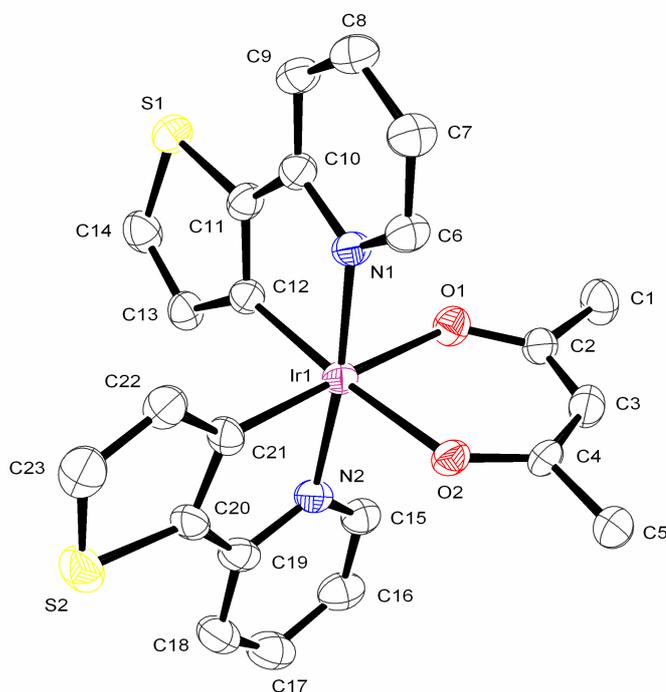


Abbildung 19: ORTEP Plot der asymmetrischen Einheit von $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$. Die Ellipsoide geben 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome wieder. Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Abbildung 20 zeigt die Packung der $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ -Moleküle im Kristall. Die Elementarzelle beinhaltet vier Komplexmoleküle. Der kürzeste Abstand zweier benachbarter Pyridin-Fragmente der cyclometallisierenden Thienylpyridin-Liganden zweier Komplexe beträgt ca. 3.34 Å. Dies weist auf schwache $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Pyridin-Ringen benachbarter $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ -Komplexe hin [130]. Die Pyridin-Ringe stehen nicht exakt parallel zueinander, was den $\pi\pi$ -Überlapp etwas verschlechtert. Weitere Einzelheiten zur Bestimmung der Festkörperstruktur sind in Kapitel 8.3 aufgeführt.

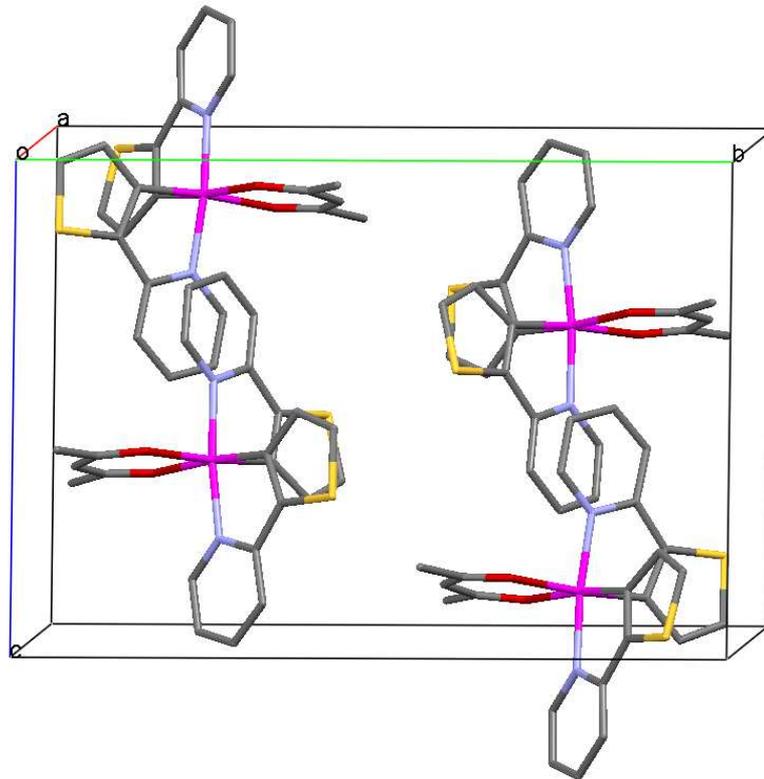


Abbildung 20: Packung der $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ -Komplexe im Kristall. Die Elementarzelle ist eingezeichnet und die Achsen sind mit a, b und c bezeichnet. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Tabelle 5: Abmessungen der Elementarzelle von $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$. In Klammern ist die Standardabweichung in der letzten Ziffer angegeben.

Kantenlänge [Å]	Winkel [°]
a = 9.7120(11)	$\alpha = 90$
b = 17.7538(19)	$\beta = 99.688(13)$
c = 12.4543(13)	$\gamma = 90$

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel von $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$. In Klammern ist die Standardabweichung in der letzten Ziffer angegeben. Die Nummerierung der Atome ist Abbildung 19 zu entnehmen.

Bindungslängen [Å]		Winkel [°]	
Ir1–C12	1.985(6)	O1–Ir1–O2	88.90(14)
Ir1–C21	1.991(5)	O2–Ir1–C21	92.80(18)
Ir1–N1	2.047(6)	C21–Ir1–C12	89.0(2)
Ir1–N2	2.039(5)	C12–Ir1–O1	89.69(19)
Ir1–O1	2.132(4)	N1–Ir1–C12	80.3(2)
Ir1–O2	2.133(4)	N1–Ir1–C21	95.7(2)
N1–C10	1.369(7)	N1–Ir1–O2	94.45(16)
C11–C12	1.374(8)	N1–Ir1–O1	88.60(18)
C10–C11	1.428(8)	N2–Ir1–C12	94.8(2)
N2–C19	1.372(8)	N2–Ir1–C21	80.3(2)
C20–C21	1.388(9)	N2–Ir1–O2	90.57(18)
C19–C20	1.419(9)	N2–Ir1–O1	95.2(2)
		N1–Ir1–N2	173.75(18)
		O1–Ir1–C21	175.2(2)
		O2–Ir1–C12	174.6(2)
		C12–C11–C10–N1	4.7(7)
		C21–C20–C19–N2	-0.8(8)

6 Photophysikalische Charakterisierung der cyclometallierten Pt(II)- und Ir(III)-Acetylacetonat-Komplexe

In diesem Kapitel werden die Pt(II)-Komplexe [Pt(thpy)(acac)], [Pt(L1)(acac)] und [Pt(L2)(acac)] sowie die beiden Ir(III)-Komplexe [Ir(thpy)₂(acac)] und [Ir(L1)₂(acac)] eingehend photophysikalisch charakterisiert, wodurch detaillierte Informationen über den emittierenden T₁-Zustand gewonnen werden können. Die Charakterisierung erfolgt mittels optischer Spektroskopie in Lösung, in einer polymeren Matrix sowie in polykristallinen Shpol'skii- beziehungsweise Shpol'skii-ähnlichen Matrizen. Dazu werden Methoden der optischen Spektroskopie, wie die Messung von Absorptions-, Emissions- und Anregungsspektren, herangezogen. Aussagen über die Relaxationsdynamik des emittierenden Triplett-Zustands können mittels zeitauflösender Experimente getroffen werden. Bei den Messungen können die Temperatur und die magnetische Flussdichte variiert werden.

6.1 Untersuchungen an [Pt(thpy)(acac)]

6.1.1 Photophysik bei Raumtemperatur und bei 77 K

Die Untersuchungen bei Raumtemperatur und 77 K an dem Komplex [Pt(thpy)(acac)] werden als spektroskopische Einführung herangezogen. Diese Messungen lassen bereits erste Schlüsse über die Natur des emittierenden Triplett-Zustands T₁ zu. In der Abbildung 21 ist das Absorptions- sowie das 300 K-Emissionsspektrum des Komplexes in *n*-Oktan wiedergegeben.

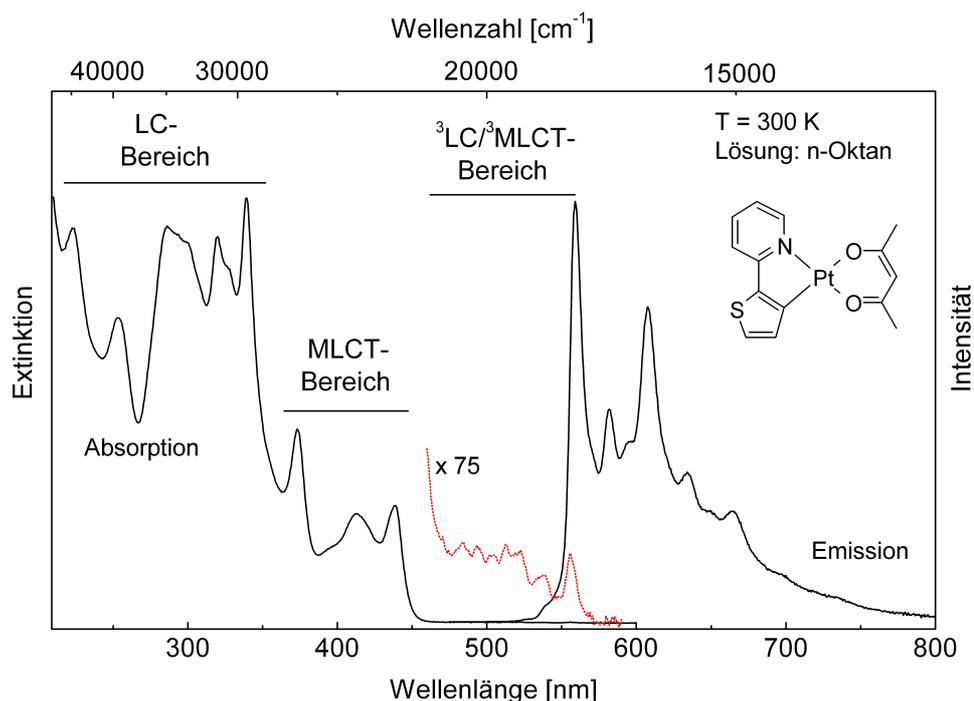


Abbildung 21: Absorptions- und Emissionsspektrum von $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ in *n*-Oktan bei $T = 300 \text{ K}$ ($c \approx 10^{-4} \text{ mol/L}$). Die Anregung des Emissionsspektrums erfolgte bei $\lambda_{\text{exc}} = 438 \text{ nm}$. Die gepunktete Linie zeigt das um den Faktor 75 vergrößerte Absorptionsspektrum im Bereich der energetisch tiefstliegenden angeregten Zustände. Die Zuordnung der Banden zu LC- und MLCT-Zuständen/Übergängen soll nur als Anhaltspunkt dienen, da LC- und MLCT-Zustände miteinander mischen können.

Die Zuordnung der Absorptionsbanden in Abbildung 21 orientiert sich an der Klassifizierung, die von Brooks et al. gegeben wird [37]. Die intensiven Absorptionen bei Wellenlängen kleiner $\approx 360 \text{ nm}$ (27780 cm^{-1}) können größtenteils Absorptionen aus dem S_0 -Zustand zu ^1LC ($^1\pi\pi^*$)-Zuständen des cyclometallisierenden thpy-Liganden zugeordnet werden. Maxima in diesem Bereich findet man bei 223 nm (44840 cm^{-1}), 254 nm (39370 cm^{-1}), 286 nm (34970 cm^{-1}), 320 nm (31250 cm^{-1}) und 339 nm (29500 cm^{-1}). Die Absorptionsbanden zwischen 360 nm und 480 nm ($27780 \text{ cm}^{-1} - 20830 \text{ cm}^{-1}$) entsprechen hauptsächlich Übergängen aus dem S_0 -Grundzustand in angeregte $^1\text{MLCT}$ ($^1d\pi^*$)-Zustände. Maxima liegen bei 373 nm (26810 cm^{-1}), 412 nm (24270 cm^{-1}) und 439 nm (22780 cm^{-1} , $\epsilon \approx 4600 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ aus [37]). Darüber hinaus treten sehr schwache Absorptionen im Wellenlängenbereich von 460 nm (21740 cm^{-1}) bis 575 nm

(17390 cm^{-1}) auf, die bei einer Vergrößerung des Absorptionsspektrums in diesem Bereich sichtbar werden. Dabei handelt es sich um Absorptionen in den tiefstliegenden angeregten Triplett-Zustand. Die niederenergetischste Bande bei 556 nm (17990 cm^{-1}) zeigt einen deutlichen spektralen Überlapp mit der hochenergetischsten Bande im Emissionsspektrum bei 559 nm (17890 cm^{-1}). Dadurch lassen sich diese beiden Peaks dem elektronischen $S_0 \leftrightarrow T_1$ Übergang zuordnen. Bei den höherenergetischen Banden bezogen auf den $S_0 \rightarrow T_1$ Übergang im Absorptionsspektrum handelt es sich um überlappende Schwingungssatelliten sowie Kombinationen und/oder Progressionen von Schwingungssatelliten.

Das Emissionsspektrum des Komplexes ist bereits bei $T = 300$ K strukturiert. Das Emissionsmaximum bei 559 nm (17890 cm^{-1}) kann dem homogen verbreiterten elektronischen Ursprung des T_1 -Zustands zugeordnet werden. Weitere Peaks bzw. Schultern im Raumtemperaturemissionsspektrum findet man bei 582 nm (17180 cm^{-1}), 594 nm (16840 cm^{-1}), 608 nm (16450 cm^{-1}), 634 nm (15770 cm^{-1}), 650 nm (15380 cm^{-1}), 665 nm (15040 cm^{-1}) und 698 nm (14330 cm^{-1}). Sie stellen überlappende Schwingungssatelliten beziehungsweise Kombinationen und/oder Progressionen von Schwingungssatelliten dar. Die Bande bei 608 nm weist einen energetischen Abstand relativ zur Bande des $T_1 \rightarrow S_0$ Übergangs von ≈ 1440 cm^{-1} auf. Dies deutet an, dass es sich bei dieser Bande um eine Überlagerung mehrerer Schwingungssatelliten handelt, die eine progressions-ähnliche Struktur bilden.

Durch Kühlen der *n*-Oktan-Lösung auf $T = 77$ K tritt eine deutliche Verschmälerung der Banden im Anregungs- und Emissionsspektrum auf (siehe Abbildung 22). Ausschlaggebend dafür ist wahrscheinlich eine geringere homogene Verbreiterung der Linien bei tieferer Temperatur [41]. Im stark strukturierten Anregungsspektrum findet man wieder neben dem elektronischen $S_0 \rightarrow T_1$ Übergang bei 555 nm (18020 cm^{-1}) eine Vielzahl von überlappenden Schwingungssatelliten sowie Kombinationen und/oder Progressionen von Schwingungssatelliten zum rein elektronischen Übergang. Sie weisen beispielsweise Abstände von der 0-0-Linie von 396 cm^{-1} , 567 cm^{-1} , 672 cm^{-1} , 1101 cm^{-1} , 1511 cm^{-1} , 1782 cm^{-1} , 2223 cm^{-1} und 2641 cm^{-1} auf. Das Emissionsspektrum bei $T = 77$ K besteht aus einer Reihe von gut aufgelösten Linien mit Halbwertsbreiten von ≈ 50 cm^{-1} . Der elektronische Ursprung ist um ≈ 30 cm^{-1} Stokes verschoben und liegt bei 556 nm (17990 cm^{-1}). Gefolgt wird der 0-0-Übergang von

Schwingungssatelliten im Abstand von z.B. 394 cm^{-1} , 638 cm^{-1} , 698 cm^{-1} , 1106 cm^{-1} , 1386 cm^{-1} , 1468 cm^{-1} , 1866 cm^{-1} , 2096 cm^{-1} , 2172 cm^{-1} und 2864 cm^{-1} .

Da bei einer Temperatur von z.B. $T = 1.2\text{ K}$ die Auflösung des Anregungs- bzw. Emissionsspektrums deutlich besser ist, sei bezüglich weiterer Einzelheiten zur Schwingungssatellitenstruktur auf Kapitel 6.1.3 verwiesen.

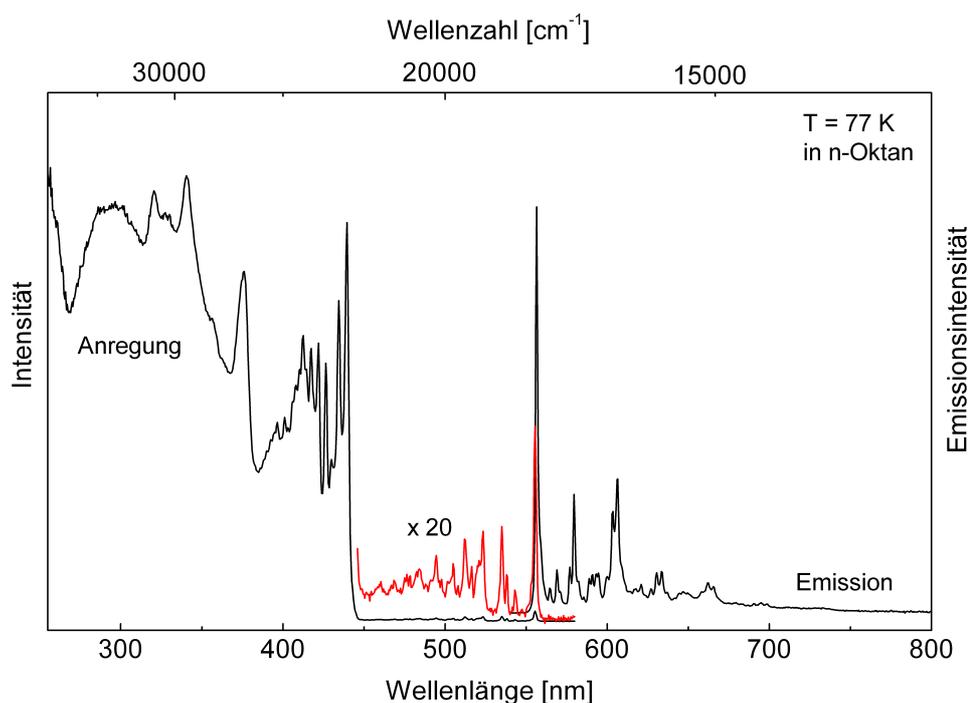


Abbildung 22: Anregungs- und Emissionsspektrum von $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ in n -Oktan bei $T = 77\text{ K}$ ($c \approx 10^{-4}\text{ mol/L}$). Die Detektion des Anregungsspektrums erfolgte bei $\lambda_{\text{det}} = 606\text{ nm}$, die Anregung des Emissionsspektrums bei $\lambda_{\text{exc}} = 438\text{ nm}$. Die rote Linie zeigt das um den Faktor 20 vergrößerte Anregungsspektrum im Bereich der energetisch tiefstliegenden angeregten Zustände.

Der Komplex $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ emittiert bei Raumtemperatur stark. Die Emissionsquantenausbeute in einer entgastem n -Oktan-Lösung beträgt $\phi_{\text{PL}} = 0.46$, in entgastem Dichlormethan $\phi_{\text{PL}} = 0.42$ und in N_2 -gespültem PMMA beläuft sie sich auf $\phi_{\text{PL}} = 0.5$. Die Emissionslebensdauer in entgastem n -Oktan wurde zu $\tau = 21\ \mu\text{s}$ bestimmt, in entgastem Dichlormethan zu $\tau = 21\ \mu\text{s}$ und in N_2 -gespültem PMMA zu $\tau = 19\ \mu\text{s}$. Bei $T = 77\text{ K}$ beträgt die Emissionslebensdauer in n -Oktan $\tau = 21\ \mu\text{s}$. In Tabelle 7 sind wichtige photophysikalische Daten des Komplexes nochmals zusammengefasst.

Tabelle 7: Zusammenstellung photophysikalischer Daten von [Pt(thpy)(acac)] in *n*-Oktan, Dichlormethan (DCM) und PMMA. Zur Bestimmung der Emissionslebensdauer wurde die Probe gepulst mit $\lambda_{\text{exc}} = 372$ nm angeregt, der Fehler beträgt ± 0.5 μs .

	<i>n</i> -Oktan 300 K	<i>n</i> -Oktan 77 K	DCM 300 K	PMMA 300 K
λ_{max} [nm]	559	556	558	558
τ^{a} [μs]	21	21	21	19
$\phi_{\text{PL}}^{\text{b}}$	0.46	—	0.42	0.5

An dieser Stelle sei bereits vorweggenommen, dass die relativ gut aufgelösten Spektren in Verbindung mit einer vergleichsweise langen Emissionslebensdauer bei Raumtemperatur und bei $T = 77$ K auf einen emittierenden T_1 -Zustand hindeuten, der überwiegend ^3LC ist und nur geringe $^1,^3\text{MLCT}$ -Beimischungen aufweist [37, 41, 125]. Ein größerer Anteil an MLCT-Charakter würde wegen der resultierenden stärkeren Elektron-Phonon-Kopplung und einem stärkeren Auftreten von niederenergetischen Metall-Ligand-Schwingungen ($\bar{\nu} < 600$ cm^{-1}) zu deutlich weniger gut aufgelösten Spektren führen [41, 79, 136].

6.1.2 Elektronische Ursprünge

Aus den bereits vorgestellten Messungen bei Raumtemperatur und $T = 77$ K in *n*-Oktan geht hervor, dass der emittierende Triplett-Zustand überwiegend ^3LC mit nur geringen MLCT-Beimischungen ist. Im Folgenden werden diese Ergebnisse mittels hochauflösender Spektroskopie in *n*-Oktan Shpol'skii-Matrizen weiter vertieft.

Kühlt man eine Lösung des Komplexes in *n*-Oktan auf cryogene Temperaturen (z.B. $T = 4.2$ K) ab, erhält man hochaufgelöste Anregungs- und Emissionsspektren. In Abbildung 23 sind das 77 K-Emissionsspektrum sowie das UV angeregte, hochaufgelöste Emissionsspektrum von [Pt(thpy)(acac)] wiedergegeben. Auffällig ist, dass nur eine Einbaulage auftritt, das heißt nahezu alle Komplexmoleküle besitzen in der Wirtsmatrix eine nahezu identische Umgebung. Ebenfalls deutlich zu erkennen ist

die sehr geringe Untergrundemission, was auf eine geringe Inhomogenität hinweist. Das hochaufgelöste Emissionsspektrum wird von einer intensiven Linie bei $\bar{\nu} = 17998 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Halbwertsbreite von $\approx 3 \text{ cm}^{-1}$ dominiert. Diese Linie stellt die elektronischen Ursprünge der Zustände II/III in den elektronischen Grundzustand S_0 dar (Begründung siehe unten). Linien mit Energien kleiner $\bar{\nu} \approx 17990 \text{ cm}^{-1}$ stellen Phonon- oder Schwingungssatelliten des Grundzustands dar.

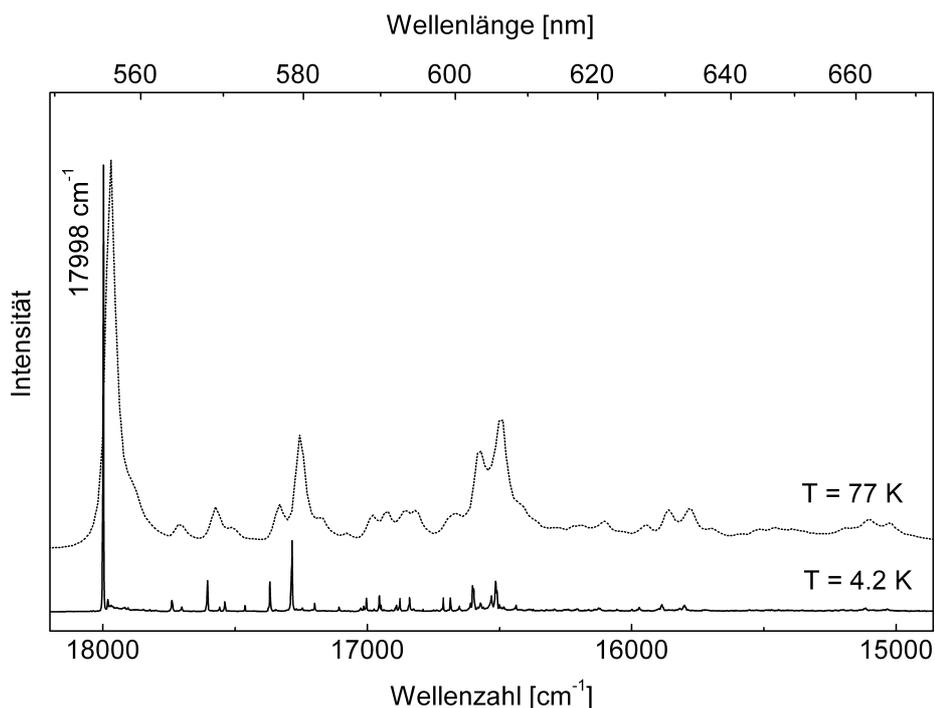


Abbildung 23: Vergleich der Emissionsspektren von $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ in n -Oktan ($c \approx 10^{-4} \text{ mol/L}$) bei $T = 77 \text{ K}$ und $T = 4.2 \text{ K}$. Das Spektrum bei $T = 77 \text{ K}$ wurde bei $\lambda_{\text{exc}} = 438 \text{ nm}$ angeregt, das Spektrum bei $T = 1.2 \text{ K}$ bei $\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$. Die Intensitäten der Spektren sind nicht vergleichbar.

In Abbildung 24 ist der Bereich der elektronischen Ursprünge bei $T = 4.2 \text{ K}$ und $T = 1.2 \text{ K}$ vergrößert dargestellt. Bei $T = 4.2 \text{ K}$ findet man im Emissionsspektrum nur eine dominierende Linie bei $\bar{\nu} = 17998 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Halbwertsbreite von ca. 3 cm^{-1} . Da diese Linie im Anregungs- und Emissionsspektrum bei gleicher Energie auftritt (siehe unten), kann sie den rein elektronischen 0-0-Übergängen der T_1 -Unterniveaus II und III in den Grundzustand zugeordnet werden. Die beiden Zustände können mit den zur Verfügung stehenden Messapparaturen nicht aufgelöst werden und ihr energetischer

Abstand beträgt $\Delta E_{\text{III,II}} \leq 1 \text{ cm}^{-1}$. Die Zuordnung dieser Linie zu den Zuständen II und III wird an späterer Stelle durch Magnetfeldmessungen bestätigt (siehe Kapitel 6.1.6). Die Linie spaltet dann in zwei Linien auf. Auf der niederenergetischen Seite der intensiven Linie findet man noch eine sehr schwach ausgeprägte Schulter bei $\bar{\nu} = 17993.7 \text{ cm}^{-1}$. Dabei handelt es sich um den rein elektronischen 0-0-Übergang des Zustands I in den Grundzustand. Auch diese Zuordnung wird durch Magnetfeldmessungen bestätigt.

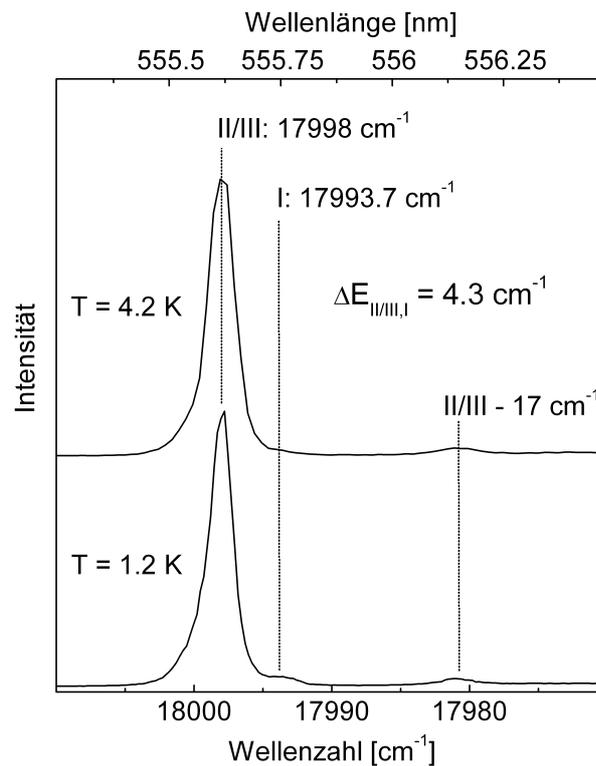


Abbildung 24: Elektronische Ursprünge von $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ in *n*-Oktan ($c \approx 10^{-4} \text{ mol/L}$) bei $T = 4.2 \text{ K}$ und $T = 1.2 \text{ K}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$, $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 28170 \text{ cm}^{-1}$). Die Intensitäten der Spektren sind nicht vergleichbar.

Kühlt man die Probe auf $T = 1.2 \text{ K}$, wächst im Emissionsspektrum die Bande des Übergangs $\text{I} \rightarrow 0$ etwas heraus, bleibt aber immer noch sehr schwach. Dies weist auf ein starkes Verbot des Übergangs vom Zustand I in den Grundzustand hin. Die gesamte Nullfeldaufspaltung von $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ in *n*-Oktan beträgt somit $\Delta E_{\text{II/III,I}} = 4.3 \text{ cm}^{-1}$. Außerdem wird ein zusätzlicher Peak in den Emissionsspektren im Abstand von 17 cm^{-1}

auf der niederenergetischen Seite relativ zu den Übergängen II/III \rightarrow 0 gefunden. Dieser Satellit wird, da er sich im für Vibrationen des Komplexes im Matrixkäfig typischen Bereich befindet, einem lokalen Phonon zugeordnet [137]. Darüber hinaus tritt ein korrespondierender Satellit auch im Anregungsspektrum auf.

6.1.3 Zeitintegrierte Gesamtemissionsspektren

Abbildung 25 zeigt die hochaufgelösten Emissionsspektren bei $T = 4.2$ K und $T = 1.2$ K. Beide Emissionsspektren werden von der Bande der rein elektronischen Übergänge II/III \rightarrow 0 dominiert und in beiden Spektren ist eine große Anzahl von Schwingungssatelliten gut auflösbar, die sich jedoch bei beiden Temperaturen zum Teil in ihren energetischen Lagen unterscheiden. Schwingungssatelliten bis ≈ 100 cm $^{-1}$ rotverschoben zum elektronischen Ursprung, stellen lokale Phononen dar (z.B. niederenergetische Vibrationen des Komplexes in seinem Matrixkäfig) [137], Schwingungssatelliten bis ≈ 600 cm $^{-1}$ relativ zum 0-0-Übergang Metall-Ligand (ML)-Schwingungen [79]. Fundamentalen mit Energien größer ≈ 600 cm $^{-1}$ können Intra-Ligand (IL)-Schwingungen zugeordnet werden [79].

Die überwiegende Anzahl der Schwingungssatelliten im 4.2 K-Spektrum kann den rein elektronischen Übergängen II/III \rightarrow 0 zugeordnet werden (Zuordnung der Schwingungen siehe Abbildung 25; die Schwingungssatelliten werden im relativen Abstand zum jeweiligen elektronischen 0-0-Übergang angegeben). Die hohe Emissionsintensität des elektronischen Ursprungs bezogen auf die Schwingungssatelliten legt eine Klassifizierung dieser Vibrationen als Franck-Condon (FC)-Moden nahe. Diese Zuordnung ist aber erst dann gesichert, wenn neben dem 0-1-Übergang auch Obertöne (Progressionen) gefunden werden (z.B. 0-2-Übergänge usw.). Dies ist für die Schwingungen mit den Fundamentalfrequenzen II/III - 714 cm $^{-1}$ und II/III - 1483 cm $^{-1}$ der Fall. Für Moden, die mit geringerer Intensität im Spektrum auftreten, kann das Vorhandensein von Progressionsgliedern nicht überprüft werden, da die Progressionsglieder nicht mehr zweifelsfrei vom Rauschen unterschieden werden können.

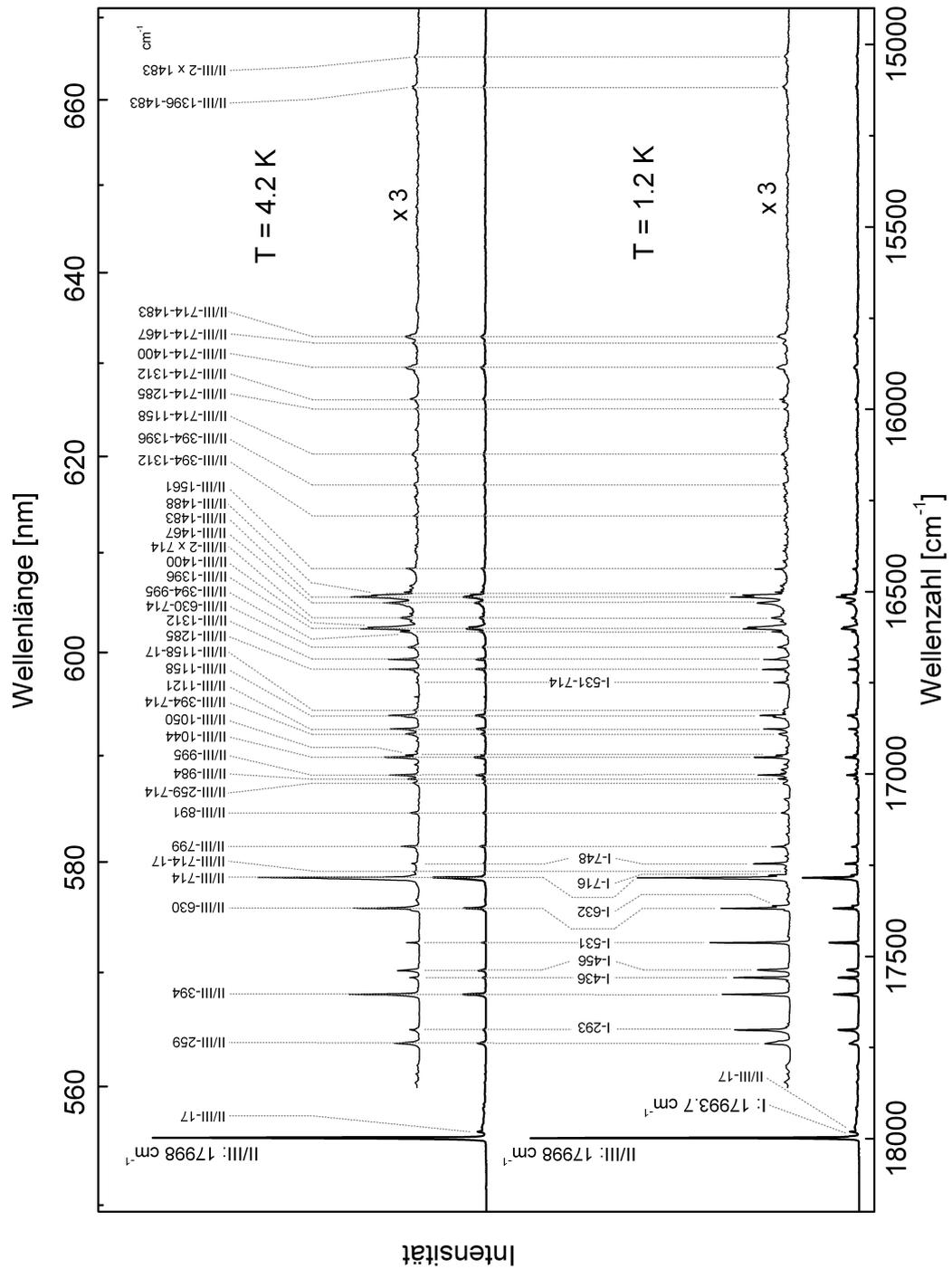


Abbildung 25: Hochaufgelöste Emissionsspektren von [Pt(thpy)(acac)] in *n*-Oktan ($c \approx 10^{-4}$ mol/L) bei UV-Anregung ($\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$). Die Intensitäten der Spektren sind nicht miteinander vergleichbar.

Für die Schwingung II/III - 714 cm^{-1} und II/III - 1483 cm^{-1} kann nach Gleichung (24) der Huang-Rhys-Parameter zu $S \approx 0.2$ bestimmt werden. Dies deutet auf wenig verschobene Gleichgewichtslagen der Potentialkurven vom Grundzustand und den angeregten Zuständen II/III hin. Ein ähnlicher Huang-Rhys-Parameter von $S \approx 0.2$ wurde für den Komplex [Pt(4,6-dFppy)(acac)] gefunden [85]. An dieser Stelle sei angemerkt, dass man bei Komplexen wie z.B. [Pd(thpy)₂] [79] und [Pt(bpy)₂]²⁺ [138], deren emittierender Triplett-Zustand ligandenzentriert (*ligand-centered*, LC) ist, größere Huang-Rhys-Parameter im Bereich von $S \approx 0.3$ findet. Komplexe hingegen mit signifikanten MLCT-Beimischungen zum T₁-Zustand weisen Huang-Rhys-Parameter im Bereich von $S \leq 0.1$ auf. So ist beispielsweise für die Komplexe [Pt(thpy)₂] [79] und [Ir(btp)₂(acac)] [41] $S \approx 0.08$ bestimmt worden, für [Os(bpy)₃]²⁺ [95] und [Pt(dpyb)Cl] [139] wurde jeweils ein Huang-Rhys-Parameter von $S \approx 0.1$ gefunden. Das Auftreten von Schwingungen, die Kombinationen von FC-Moden darstellen, kann mit der Totalsymmetrie der FC-Moden erklärt werden [79]. Der Phononensatellit II/III - 17 cm^{-1} tritt auch zusammen mit den beiden Schwingungssatelliten II/III - 714 cm^{-1} und II/III - 1158 cm^{-1} auf. Der Übergang I→0 kann bei $T = 4.2$ K nicht beobachtet werden. Kühlt man die Probe auf $T = 1.2$ K, treten Änderungen in der Schwingungssatellitenstruktur auf, welche man hauptsächlich im Bereich der Metall-Ligand-Schwingungen findet. Der rein elektronische Übergang I→0 gewinnt etwas an Intensität, bleibt jedoch im Vergleich zu den rein elektronischen Übergängen II/III→0 und zu den intensiven Schwingungen sehr schwach. Die Besetzung der Zustände II/III kann nicht ausgefroren werden. Die Ursache dafür liegt in der langsamen Spin-Gitter-Relaxation zwischen den Zuständen II/III und I. Die FC-Moden, die zu den Übergängen II/III→0 gehören, treten auch bei $T = 1.2$ K auf (siehe Abbildung 25). Ihre Intensitätsverhältnisse bezüglich der 0-0-Übergänge sind nahezu identisch mit denen bei 4.2 K. Zu den FC-Moden kommen noch zusätzliche Schwingungssatelliten des Zustands I hinzu, welche, wie auch aus einem Vergleich mit [Pt(thpy)₂] hervorgeht, als Herzberg-Teller-Moden klassifiziert werden können [79]. Ihre Intensitäten sind größer als die des zugehörigen elektronischen Ursprungs, weshalb sie auch als *false origins* bezeichnet werden. Für sämtliche Herzberg-Teller-Moden können keine Progressionsglieder gefunden werden, und sie bilden keine Kombinationen untereinander, was ihre Klassifizierung bekräftigt (siehe auch Kapitel 4.1.2). Die intensivsten dieser Linien findet man bei I - 293 cm^{-1} , I - 436 cm^{-1} , I - 456 cm^{-1} , I - 531

cm^{-1} , I - 632 cm^{-1} , I - 716 cm^{-1} und I - 748 cm^{-1} relativ zum rein elektronischen Ursprung $I \rightarrow 0$. Auch findet man diese Moden noch schwach im Spektrum bei $T = 4.2 \text{ K}$. Da die auftretenden Herzberg-Teller-Moden hauptsächlich im für Metall-Ligand-Schwingungen typischen Bereich liegen, gewinnen sie ihre Erlaubtheit vermutlich durch von Metall-Ligand-Schwingungen induzierte, spin-vibronische Kopplung (der Mechanismus der spin-vibronischen Kopplung kann schematisch durch folgendes Matrixelement $\langle S_m | \partial \hat{H}_{\text{SO}} / \partial Q | I \rangle Q$ wiedergegeben werden [41, 79]; siehe auch Kapitel 4.1.2). Im 1.2 K -Spektrum kann auch ein kombinierter Schwingungssatellit aus der HT-Mode I - 531 cm^{-1} und der intensiven FC-Mode mit der Frequenz von 714 cm^{-1} gefunden werden. Alle Herzberg-Teller aktiven Moden außer I - 632 cm^{-1} und I - 716 cm^{-1} können auch noch schwach im Emissionsspektrum bei $T = 4.2 \text{ K}$ detektiert werden. Dies weist darauf hin, dass die spin-vibronische Kopplung bezogen auf den Ursprung I für diese Moden sehr stark ist.

Die Komplexe $[\text{Pt}(\text{thpy})_2]$, $[\text{Pd}(\text{thpy})_2]$ und $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ besitzen alle den selben chromophoren Liganden wie der hier beschriebene Komplex $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ und man findet in den Emissionsspektren der vier Komplexe eine Reihe von Schwingungssatelliten, die miteinander korreliert werden können. Tabelle 8 fasst die Schwingungsenergien dieser korrelierbaren Schwingungssatelliten zusammen.

Tabelle 8: Gegenüberstellung von Schwingungsmoden des Komplexes [Pt(thpy)(acac)] in *n*-Oktan mit Schwingungsmoden der Komplexe [Pt(thpy)₂] in *n*-Oktan, [Pd(thpy)₂] in *n*-Oktan und [Ir(thpy)₂(acac)] in DCM. Die Schwingungssatelliten werden im relativen Abstand zum jeweiligen elektronischen 0-0-Übergang in cm⁻¹ angegeben. Die Daten bezüglich der Komplexe [Pt(thpy)₂] und [Pd(thpy)₂] wurden [79, 140] entnommen, die Daten für den Komplex [Ir(thpy)₂(acac)] entstammen Kapitel 6.4.3.

[Pt(thpy)(acac)]		[Pt(thpy) ₂]		[Pd(thpy) ₂]	[Ir(thpy) ₂ (acac)]	
I→0 17993.7 cm ⁻¹	II/III→0 17998 cm ⁻¹	I→0 17156 cm ⁻¹	II→0 17163 cm ⁻¹ III→0 17172 cm ⁻¹	I/II/III→0 18418 cm ⁻¹	I→0 17538.5 cm ⁻¹	II→0 17542 cm ⁻¹
	17	15	15			
293		295		292		
456		457		451		
531		531		528		
	630		625	616		632
632		631		625		
	714		718	716	713	713
716		713		710		
	984		985			
	995		993	988		
	1121		1123			
	1158		1157			
	1285		1282	1275		
	1400		1400	1398		1399
	1467		1468	1468	1468	1468
	1483		1484	1488	1487	

6.1.4 Zeitintegriertes Triplet-Anregungsspektrum

Die elektronischen sowie die vibronischen Eigenschaften des angeregten Triplet-Zustands können mit Hilfe des hochaufgelösten Triplet-Anregungsspektrums untersucht werden. Abbildung 26 zeigt das hochaufgelöste Triplet-Anregungsspektrum des Komplexes [Pt(thpy)(acac)] bei $T = 1.2$ K. Die Detektion erfolgte auf einer Franck-Condon-Mode bei II/III - 714 cm^{-1} (die Detektion auf einer Herzberg-Teller aktiven Mode führte zum selben Ergebnis). Die Halbwertsbreiten der Schwingungssatelliten betragen $\approx 4\text{ cm}^{-1}$ und die inhomogene Untergrundemission ist sehr gering. Eine Intensitätskorrektur des Anregungsspektrums bezüglich der Intensität der verwendeten Laserfarbstoffe (C 153, C 307 und C 102) wurde nicht durchgeführt, weshalb die Intensitäten der Linien im Spektrum nur bedingt vergleichbar sind. Die intensivste Linie auf der niederenergetischen Seite des Spektrums bei $\bar{\nu} = 17998\text{ cm}^{-1}$ (Halbwertsbreite $\approx 2\text{ cm}^{-1}$) tritt resonant in Emission und Anregung auf, weshalb sie eindeutig den rein elektronischen Übergängen der Zustände II/III zugeordnet werden kann. Der rein elektronische Übergang $0 \rightarrow I$ kann nicht beobachtet werden, was seinen stark verbotenen Charakter weiter bestätigt. Somit werden alle Schwingungssatelliten den Zuständen II/III zugeordnet. Das Anregungsspektrum zeigt eine große Zahl von Fundamentalschwingungen, Kombinationen von Moden sowie Progressionen.

Im Falle der progressionsbildenden Schwingungssatelliten II/III + 397 cm^{-1} , II/III + 692 cm^{-1} , II/III + 978 cm^{-1} , II/III + 1114 cm^{-1} , II/III + 1391 cm^{-1} und II/III + 1548 cm^{-1} kann jeweils nur das zweite Progressionsglied bestimmt werden. Die Berechnung des Huang-Rhys-Parameters für diese Schwingungsmoden ist jedoch wegen der fehlenden Intensitätskorrektur des Anregungsspektrums nicht sinnvoll. Eine Korrelation der Schwingungssatelliten des Anregungsspektrums mit Schwingungssatelliten des Emissionsspektrums ist wegen der Vielzahl an energetisch nahe beieinander liegenden Schwingungssatelliten in beiden Spektren nicht zweifelsfrei durchführbar. Möglicherweise können folgende Vibrationssatelliten des Emissionsspektrums Vibrationssatelliten des Anregungsspektrums zugeordnet werden: 259 cm^{-1} (in Emission) / 260 cm^{-1} (in Anregung), $394 / 397\text{ cm}^{-1}$, $630 / 582\text{ cm}^{-1}$, $714 / 692\text{ cm}^{-1}$, $1121 / 1114\text{ cm}^{-1}$, $1158 / 1162\text{ cm}^{-1}$, $1285 / 1269\text{ cm}^{-1}$, $1396 / 1391\text{ cm}^{-1}$ und $1483 / 1477\text{ cm}^{-1}$. Ein Kriterium, das diese Zuordnung bekräftigt, ist, dass erwartungsgemäß

die Schwingungsenergien im angeregten Zustand für fast alle Moden kleiner sind als im Grundzustand.

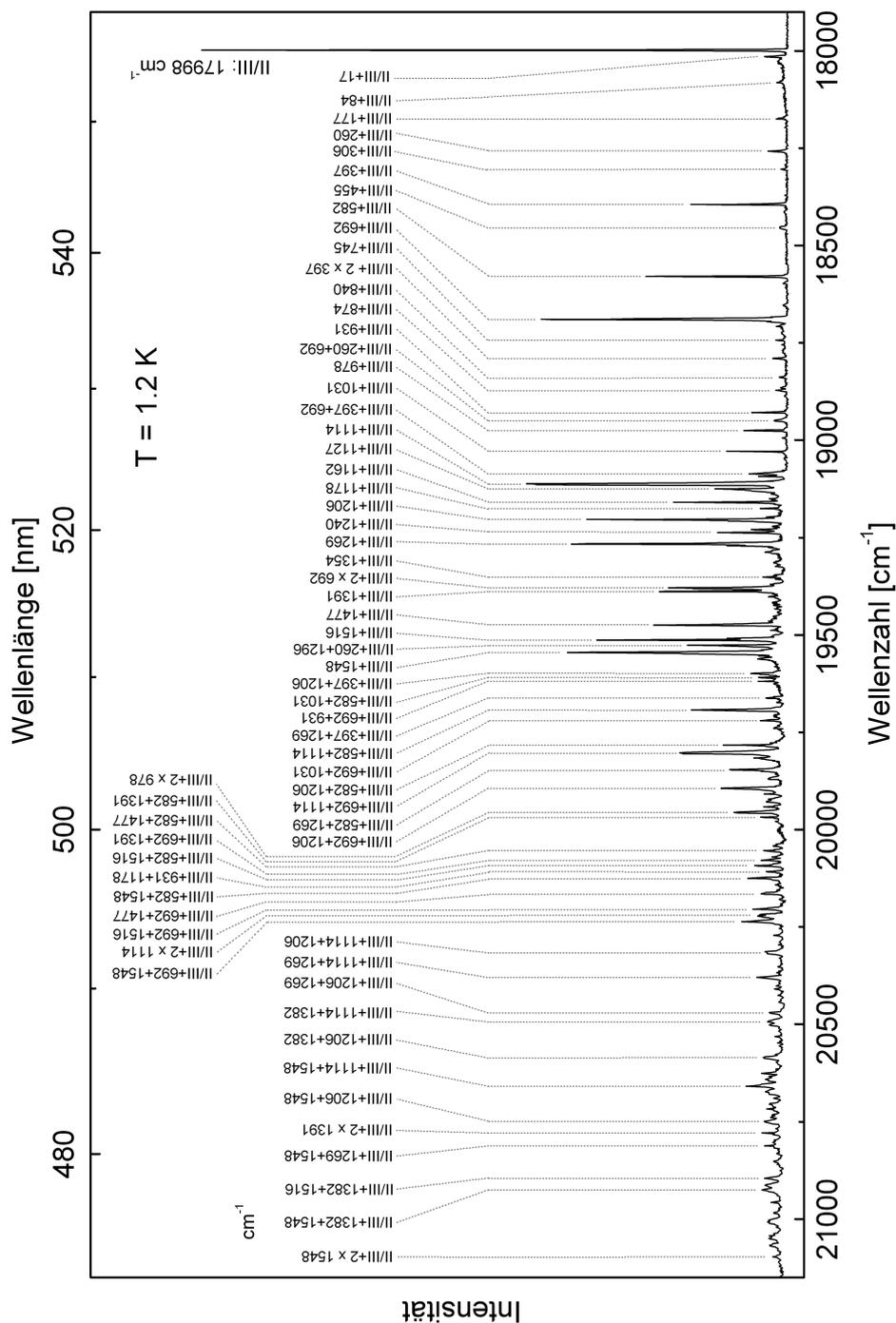


Abbildung 26: Hochaufgelöstes Anregungsspektrum von [Pt(thpy)(acac)] in *n*-Oktan ($c \approx 10^{-4}$ mol/L) bei $T = 1.2 \text{ K}$. Die Detektion erfolgte auf der FC-Mode II/III - 714 cm^{-1} . Das Spektrum wurde aus drei Teilspektren (Laserfarbstoffe: C 153, C 307 und C102) zusammengesetzt und ist nicht intensitätskorrigiert bezüglich der Charakteristik der Laserfarbstoffe.

6.1.5 Singulett-Anregungsspektrum

Das in den Singulett-Bereich hinein fortgesetzte Triplett-Anregungsspektrum ist in Abbildung 27 wiedergegeben. Die Detektion erfolgte auf einer Franck-Condon-Mode bei II/III - 714 cm^{-1} . Eine Intensitätskorrektur des Anregungsspektrums bezüglich der Intensität des verwendeten Laserfarbstoffs (C 120) wurde nicht durchgeführt, weshalb die Intensitäten der Linien im Spektrum nur bedingt vergleichbar sind. Die intensivste Linie auf der niederenergetischen Seite des Spektrums bei $\bar{\nu} = 22763 \text{ cm}^{-1}$ (Halbwertsbreite $\approx 11.5 \text{ cm}^{-1}$) wird dem rein elektronischen Ursprung des auf den T_1 -Zustand folgenden S_1 -Zustands zugeordnet. Im 77 K-Anregungsspektrum des Komplexes [Pt(thpy)(acac)] in *n*-Oktan (siehe Abbildung 22) findet man den ersten angeregten Singulett-Zustand bei ca. 22760 cm^{-1} (Halbwertsbreite $\approx 150 \text{ cm}^{-1}$), was diese Zuordnung bestätigt. Weitere Kriterien, die diese Zuordnung bekräftigen, sind die relativ große Halbwertsbreite dieser Linie sowie der große energetische Abstand zu den elektronischen Ursprüngen des T_1 -Zustands. Der Abstand zu den Triplett-Ursprüngen II/III beträgt 4765 cm^{-1} , was eine Klassifizierung der Linie als Schwingungssatellit des T_1 -Zustands ausschließt. An dieser Stelle sei noch darauf hingewiesen, dass zwischen dem T_1 - und dem S_1 -Zustand kein weiterer Triplett-Zustand gefunden wurde. Neben dem elektronischen Ursprung des S_1 -Zustands kann im Anregungsspektrum noch eine Reihe von Vibrationssatelliten, die an diesen Zustand ankoppeln, detektiert werden. Diese Moden findet man z.B. bei $S_1 + 42 \text{ cm}^{-1}$, $S_1 + 176 \text{ cm}^{-1}$, $S_1 + 260 \text{ cm}^{-1}$ und $S_1 + 299 \text{ cm}^{-1}$. Die Moden mit den Energien von 176 cm^{-1} und 260 cm^{-1} sind bereits aus dem Anregungsspektrum des T_1 -Zustands bekannt. Dort treten sie bei II/III + 177 cm^{-1} und II/III + 260 cm^{-1} auf. Die beiden Vibrationssatelliten bei $S_1 + 42 \text{ cm}^{-1}$ und $S_1 + 299 \text{ cm}^{-1}$ können nicht mit Moden des T_1 -Anregungsspektrums korreliert werden.

Die Bande des rein elektronischen Übergangs des S_1 -Zustands erlaubt es, durch das Anpassen verschiedener Kurvenprofile, Rückschlüsse auf die Inhomogenität bzw. Homogenität der 0-0-Linie zu ziehen. Im Falle einer inhomogenen Verbreiterung sollte sich die Linie durch eine Gauß-Funktion anfitten lassen, bei dominierender homogener Verbreiterung durch eine Lorentz-Funktion.

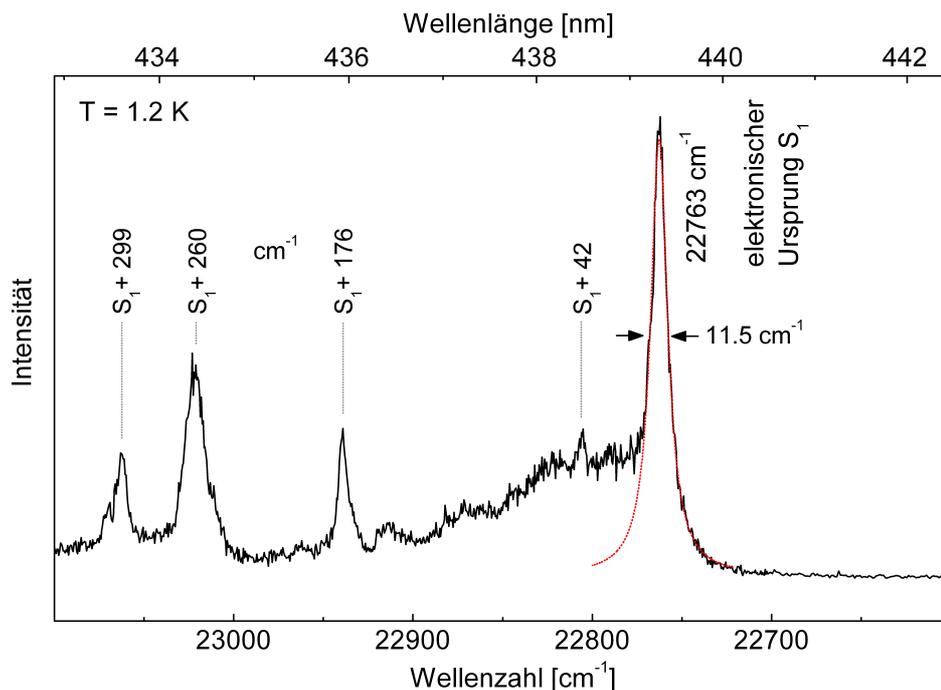


Abbildung 27: Hochaufgelöstes Anregungsspektrum von $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ in n -Oktan ($c \approx 10^{-4}$ mol/L, $T = 1.2$ K) im Bereich des niedrigsten angeregten Singulett-Zustands S_1 . Die Detektion erfolgte auf der FC-Mode II/III - 714 cm^{-1} . Die energetische Position der Vibrationsatelliten ist relativ zum elektronischen Ursprung angegeben. Die gepunktete Linie zeigt die Anpassung eines Lorentz-Profiles an den elektronischen Ursprung. Das Spektrum ist bezüglich der Charakteristik des Laserfarbstoffs C 120 nicht intensitätskorrigiert.

Wie aus Abbildung 27 hervorgeht (gestrichelte Fitkurve), lässt sich die Bande des elektronischen Ursprungs des S_1 -Zustands gut mit einer Lorentz-Funktion beschreiben, und die Halbwertsbreite des Ursprungs beträgt $\approx 11.5 \text{ cm}^{-1}$. Dies lässt den Schluss zu, dass die Linienform überwiegend durch homogene Verbreiterung hervorgerufen wird. Folglich ist es möglich, die mittlere Lebensdauer des Zustands mit Hilfe der Halbwertsbreite der Linie zu bestimmen [79, 80, 108, 141-143]. Aus der Heisenbergschen Unschärferelation

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \hbar \text{ bzw. } \tau \cdot \Delta \bar{\nu} \geq \frac{1}{2\pi c} \quad (44)$$

ergibt sich für die Lebensdauer des S_1 -Zustands

$$\tau \approx \frac{1}{2\pi c \Delta \bar{\nu}} \quad (45)$$

(τ = Lebensdauer des S_1 -Zustands, $\Delta \bar{\nu}$ = Halbwertsbreite der Linie, c = Lichtgeschwindigkeit). Mit der aus dem Lorentz-Fit erhaltenen Halbwertsbreite von $\approx 11.5 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich somit eine Lebensdauer des angeregten Singulett-Zustands von $\tau \approx 4.6 \cdot 10^{-13} \text{ s}$. Dieses Ergebnis liegt in einem Bereich, den man von anderen metallorganischen Pt(II)-Komplexen kennt ([Pt(qol)₂): $\tau \approx 4.4 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ [144], Platinporphin: $\tau \approx 3 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ [145], [Pd(thpy)₂): $\tau \approx 8 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ [79] [Pt(4,6-dFppy)₂): $\tau \approx 1.3 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ [146]). Da bei metallorganischen Komplexen das *intersystem crossing* sehr effektiv ist, sollte es sich bei dem dominierenden Desaktivierungspfad des S_1 -Zustands bei tiefen Temperaturen um den strahlungslosen Übergang $S_1 \rightarrow T_1$ handeln. Somit würde sich eine ISC-Rate von $k_{\text{ISC}} \approx 2.2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ergeben.

6.1.6 Messungen unter Magnetfeld

In diesem Kapitel wird der Einfluss eines äußeren homogenen Magnetfelds auf die spektroskopischen Eigenschaften des Komplexes [Pt(thpy)(acac)] in *n*-Oktan untersucht. Mit Hilfe des Zeeman-Effekts soll die Annahme bestätigt werden, dass es sich bei der Linie bei 17998 cm^{-1} in Emission und Anregung tatsächlich um die elektronischen Ursprünge der Triplet-Unterniveaus II und III handelt, die mit den zur Verfügung stehenden experimentellen Methoden für $B = 0 \text{ T}$ nicht spektral getrennt werden können.

Abbildung 28 zeigt die Emissions- sowie die Anregungsspektren im Bereich der elektronischen Ursprünge bei magnetischen Flussdichten von $0 \text{ T} \leq B \leq 10 \text{ T}$ und $T = 1.5 \text{ K}$. Wie aus den Emissionsspektren hervorgeht, führt bereits ein äußeres magnetisches Feld von $B = 2 \text{ T}$ zu einer Aufspaltung der Linie bei 17998 cm^{-1} in zwei Linien (noch deutlicher wird das Aufspalten in den Anregungsspektren, siehe unten). Die höherenergetischere Linie wird dem elektronischen Ursprung des Magnetfeld gestörten Zustands III_B zugeordnet, die niederenergetischere dem elektronischen Ursprung II_B (der Index B kennzeichnet ein Magnetfeld gestörtes Triplet-Unterniveau).

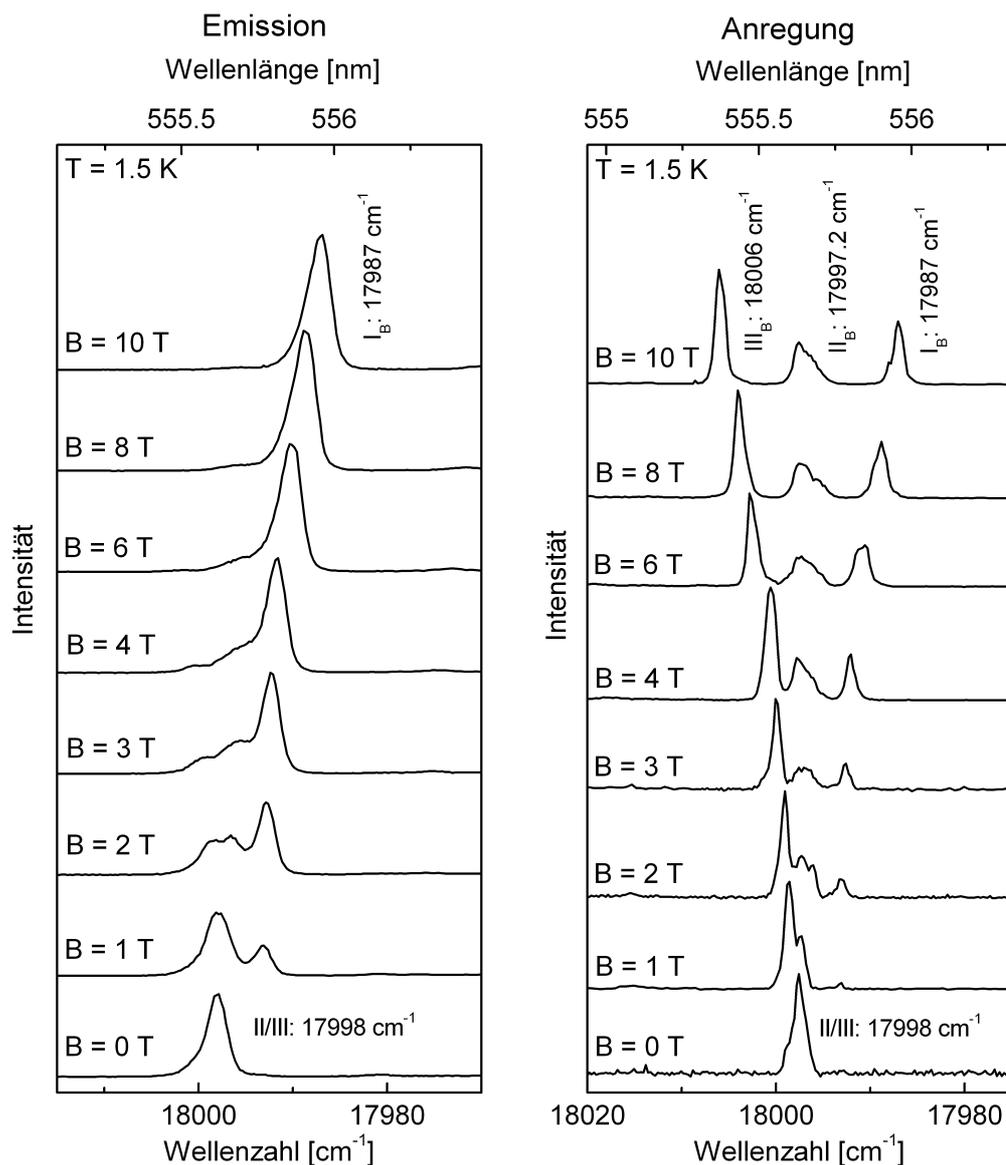


Abbildung 28: Emissions- und Anregungsspektren der Triplett-Unterniveaus von [Pt(thpy)(acac)] in *n*-Oktan ($c \approx 10^{-4}$ mol/L) bei $0 \text{ T} \leq B \leq 10 \text{ T}$ und $T = 1.5 \text{ K}$. Die Anregung der Emissionsspektren erfolgte im UV bei $\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$. Die Anregungsspektren wurden bei niedrigen Feldstärken bis $B = 3 \text{ T}$ auf dem Schwingungssatelliten bei I bzw. $I_B - 532 \text{ cm}^{-1}$ detektiert, bei höheren Feldstärken auf dem Schwingungssatelliten bei $I_B - 713 \text{ cm}^{-1}$ (Farbstoff C 153). Die Intensitäten der Spektren sind nicht vergleichbar.

Erhöht man die magnetische Flussdichte weiter, kommt es zu einer zunehmenden energetischen Aufspaltung dieser beiden Linien. Somit kann zweifelsfrei angenommen werden, dass sich ohne äußeres Magnetfeld die Linie bei 17998 cm^{-1} aus den sich

überlagernden elektronischen Ursprüngen der Triplet-Unterniveaus II und III zusammensetzt. Aus den Emissionsspektren unter Magnetfeldeinfluss geht außerdem hervor, dass der ursprünglich stark verbotene elektronische Ursprung I_B mit zunehmender magnetischer Flussdichte gegenüber den Ursprüngen II_B und III_B immer stärker an Intensität gewinnt (siehe Abbildung 28). Bei $B = 10$ T erfolgt nahezu die gesamte Emission aus dem Zustand I_B . Dieses Verhalten kann mit der Zunahme der, durch das äußere Magnetfeld bedingten, energetischen Aufspaltung der Zustände I_B und II_B bzw. I_B und III_B erklärt werden. Mit zunehmender Aufspaltung nimmt die Spin-Gitter-Relaxationsrate zwischen den Zuständen I_B und II_B bzw. I_B und III_B stark zu, wodurch sich ein thermisches Gleichgewicht deutlich schneller einstellen kann [79, 108]. Die Emission aus den Zuständen II_B und III_B bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K wird nahezu vollständig durch die Relaxation in den Zustand I_B gelöscht, da bei dieser Temperatur keine signifikante thermische Rückbesetzung der energetisch höher liegenden Zustände II_B und III_B stattfindet. Weiterhin wird durch das Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes eine Mischung der Wellenfunktionen der drei Triplet-Unterniveaus induziert. Dadurch erfährt Zustand I mit wachsendem B -Feld eine zunehmende Beimischung der Triplet-Unterniveaus II und III, wodurch sich die radiative Rate aus dem gestörten Zustand I_B erhöht [147]. In Kapitel 6.1.9 wird das Abklingverhalten unter Magnetfeldeinfluss untersucht und dabei nochmals auf die radiative Rate des gestörten Zustands I_B eingegangen. Darüber hinaus erfährt der durch das äußere Magnetfeld gestörte Ursprung I_B bei $B = 10$ T eine Rotverschiebung von 6.7 cm^{-1} gegenüber seiner energetischen Lage ohne äußeres magnetisches Feld. Diese Zeeman-Verschiebung kann wiederum durch das Magnetfeld induzierte Mischen der Wellenfunktion des Zustands I_B mit den Wellenfunktionen der energetisch höher liegenden Zustände II_B und III_B erklärt werden.

Die rechte Seite in Abbildung 28 zeigt die Anregungsspektren der elektronischen Ursprünge von $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ in n -Oktan bei magnetischen Flussdichten von $0 \text{ T} \leq B \leq 10 \text{ T}$ und $T = 1.5 \text{ K}$. Bei niedrigen magnetischen Flussdichten bis $B = 3 \text{ T}$ wurden die Anregungsspektren auf dem Schwingungssatelliten I bzw. $I_B - 532 \text{ cm}^{-1}$ detektiert, bei $B > 3 \text{ T}$ auf dem Schwingungssatelliten bei $I_B - 713 \text{ cm}^{-1}$. Wie aus den Spektren hervorgeht, lässt sich bei $B = 0 \text{ T}$ der elektronische Ursprung I (17993.7 cm^{-1}) im Gegensatz zu den Ursprüngen II/III (17998 cm^{-1}) nicht anregen. Erhöht man die magnetische Flussdichte, gewinnt Ursprung I_B jedoch an Intensität und kann bereits bei

$B = 1$ T als sehr schwache Linie im Anregungsspektrum detektiert werden. Mit steigendem B -Feld nimmt seine Intensität weiter zu. Wie oben bereits erwähnt wurde, kann dieses Verhalten durch das B -Feld induzierte Mischen der Wellenfunktion des Triplett-Unterniveaus I mit den Wellenfunktionen der Triplett-Unterniveaus II und III erklärt werden. Bei $B = 6$ T ist die Intensität des Übergangs $0 \rightarrow I_B$ ungefähr gleich der Intensität des Übergangs $0 \rightarrow II_B$. Am intensivsten ist bei allen magnetischen Flussdichten der Übergang $0 \rightarrow III_B$. Aus den Anregungsspektren geht außerdem die Aufspaltung der Triplett-Unterniveaus II/III ebenfalls eindeutig hervor. Bereits bei $B = 1$ T deutet sich das Aufspalten der Linie der Zustände II_B/III_B bei 17998 cm^{-1} an und bei $B = 2$ T können die Zustände II_B und III_B als voneinander getrennte Linien detektiert werden. Mit den Anregungsspektren in Abbildung 28 kann auch die Änderung der Zeeman-Aufspaltung der drei Triplett-Unterniveaus unter Magnetfeldeinfluss bestimmt werden, wobei die elektronischen Ursprünge unterschiedlich starke energetische Verschiebungen erfahren. Bei $B = 10$ T wird der Ursprung I_B um 6.7 cm^{-1} zu niedrigerer Energie verschoben, der Ursprung II_B hingegen erfährt nur eine sehr kleine Rotverschiebung um etwa 0.8 cm^{-1} . Ursprung III_B zeigt im Vergleich zur Nullfeld-Situation bei $B = 10$ T eine Verschiebung zu höherer Energie von 8 cm^{-1} .

Die gesamte Abhängigkeit der Zeeman-Aufspaltung (aus den Anregungsspektren) von der magnetischen Flussdichte ist in Abbildung 29 zusammengefasst. Das leicht asymmetrische Aufspaltungsmuster und die unterschiedlich starken energetischen Verschiebungen der Ursprünge I_B , II_B sowie III_B deuten an, dass das äußere homogene Magnetfeld zu einer Mischung aller drei Triplett-Unterniveaus führt. Außerdem kann angenommen werden, dass aufgrund des geringeren energetischen Abstands der Zustände II und III ($\leq 1 \text{ cm}^{-1}$), verglichen mit dem energetischen Abstand zwischen den Zuständen I und II bzw. I und III, die Kopplung zwischen II und III stärker sein sollte als die Kopplung zwischen I und II bzw. I und III. Daraus ergibt sich die etwas größere Zeeman-Verschiebung des Ursprungs III zu höheren Energien bezogen auf die weniger starke Rotverschiebung des Ursprungs I.

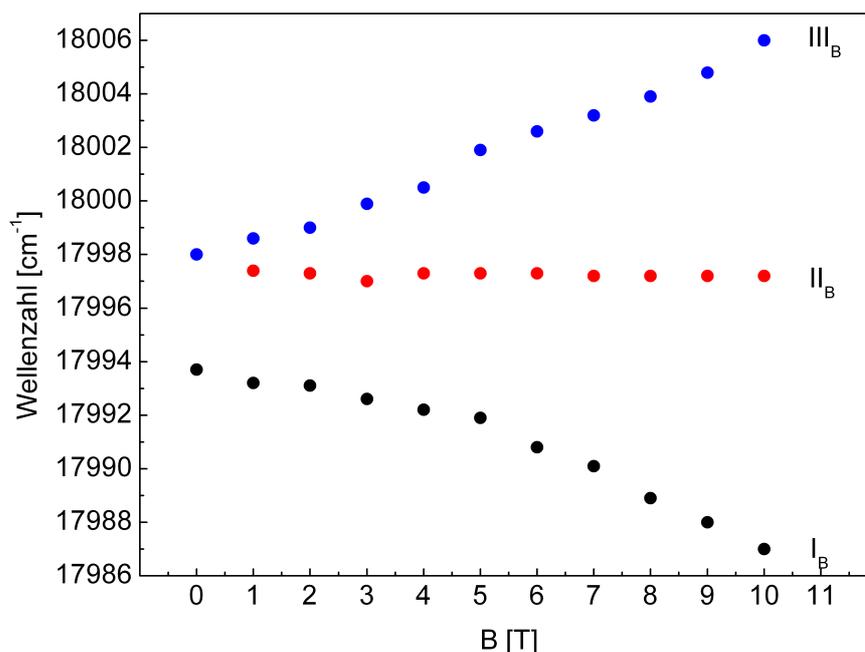


Abbildung 29: Zeeman-Aufspaltung der Triplett-Unterniveaus von [Pt(thpy)(acac)] in *n*-Oktan ($c \approx 10^{-4}$ mol/L) in Abhängigkeit von der magnetischen Flussdichte B . Die energetischen Lagen der Ursprünge wurden den Anregungsspektren aus Abbildung 28 entnommen, der Wert für das Triplett-Unterniveau I bei $B = 0$ T wurde aus dem 1.2 K-Emissionsspektrum übernommen.

Betrachtet man die Linien in den Anregungsspektren, so stellt man fest, dass bei den Ursprüngen I_B und II_B die steigende magnetische Flussdichte zu einer zunehmenden Asymmetrie dieser Linien führt. Die Linienform des Ursprungs III_B hingegen bleibt im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu unverändert. Bei dem Ursprung I_B kommt es zu einer Ausbildung einer Schulter auf seiner höherenergetischen Seite, beim Ursprung II_B tritt eine Schulter auf der niederenergetischen Seite auf. Erklärt werden kann dies mit der Polykristallinität der *n*-Oktan Shpol'skii-Matrix. Innerhalb einer Einbaulage eines Kristallits besitzen nahezu alle [Pt(thpy)(acac)]-Moleküle eine identische Umgebung und somit identische Übergangsenergien. Untereinander jedoch liegen die Kristallite statistisch orientiert vor und sind folglich unterschiedlich bezüglich des angelegten äußeren homogenen Magnetfelds orientiert. Da der Einfluss des B -Feldes auf die Triplett-Unterniveaus stark von deren Orientierung bezüglich des B -Feldes abhängt, werden die Komplexmoleküle in den verschiedenen Kristalliten unterschiedlich stark gestört, woraus Abweichungen in den Übergangsenergien resultieren. Eine weitere

Ursache für die Asymmetrie der Linien könnte eine Ausrichtung der Komplexmoleküle aufgrund einer Wechselwirkung mit der Oberfläche der Quarzglas-Probenröhrchen sein, welche durch sehr schnelles Abkühlen der Probe verhindert werden könnte [148]. Im Rahmen der Messungen dieser Arbeit erfolgte das Abkühlen der Probe von $T = 300$ auf $T = 10$ K in etwa 20 min. Diese Abkühlgeschwindigkeit ist jedoch zu gering, um eine Ausrichtung der Emittiermoleküle zu verhindern. Darüber hinaus werden bei den durchgeführten Messungen aufgrund der geringen Eindringtiefe des Lasers überwiegend die Chromophore an der Glaswand angeregt.

Zusätzlich zum Einfluss eines äußeren homogenen Magnetfelds auf die elektronischen Ursprünge wurden auch dessen Auswirkungen auf die Schwingungssatellitenstruktur des Komplexes [Pt(thpy)(acac)] untersucht. Abbildung 30 zeigt das hochaufgelöste Emissionsspektrum in *n*-Oktan bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K. Die Anregung erfolgte bei $\lambda_{\text{exc}} = 375$ nm. Im Emissionsspektrum bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K liegt nahezu die gesamte Emissionsintensität im Übergang $I_B \rightarrow 0$ und die relativen Abstände der meisten Vibrationssatelliten entsprechen denen im 4.2 K-Emissionsspektrum bei $B = 0$ T. Leichte Abweichungen der energetischen Lagen der Schwingungssatelliten liegen im Rahmen der Messgenauigkeit. Die bei $B = 0$ T und $T = 1.2$ K gefundenen Herzberg-Teller aktiven Moden sind bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K nur noch sehr schwach detektierbar, so wie es auch bei $B = 0$ T und $T = 4.2$ K der Fall ist. Bei $B = 10$ T findet man sie beispielsweise bei $I_B - 293 \text{ cm}^{-1}$, $I_B - 459 \text{ cm}^{-1}$, $I_B - 532 \text{ cm}^{-1}$ und $I_B - 747 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. auch Abbildung 25). Nahezu alle Franck-Condon aktiven Moden bei $B = 0$ T und $T = 4.2$ K können auch bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K detektiert werden und weisen die gleichen energetischen Abstände und Intensitätsverhältnisse zu den jeweiligen Ursprüngen II/III bzw. I_B auf (siehe Abbildung 30). Entsprechend den Emissionsspektren ohne äußeres Magnetfeld findet man auch hier wieder Progressionen zu den Franck-Condon-Schwingungssatelliten $I_B - 713 \text{ cm}^{-1}$ und $I_B - 1484 \text{ cm}^{-1}$ sowie eine Vielzahl von Kombinationen von Schwingungen. Wie bereits aus den Untersuchungen der elektronischen Ursprünge unter dem Einfluss eines äußeren homogenen Magnetfeldes hervorgeht, gewinnt der elektronische Übergang $I_B \rightarrow 0$ durch die Mischung mit den Wellenfunktionen der höher liegenden Triplet-Unterniveaus II und III stark an Erlaubtheit bezüglich des Übergangs in den elektronischen Grundzustand. Dies ermöglicht das Ankoppeln Franck-Condon aktiver Moden an den elektronischen Übergang $I_B \rightarrow 0$.

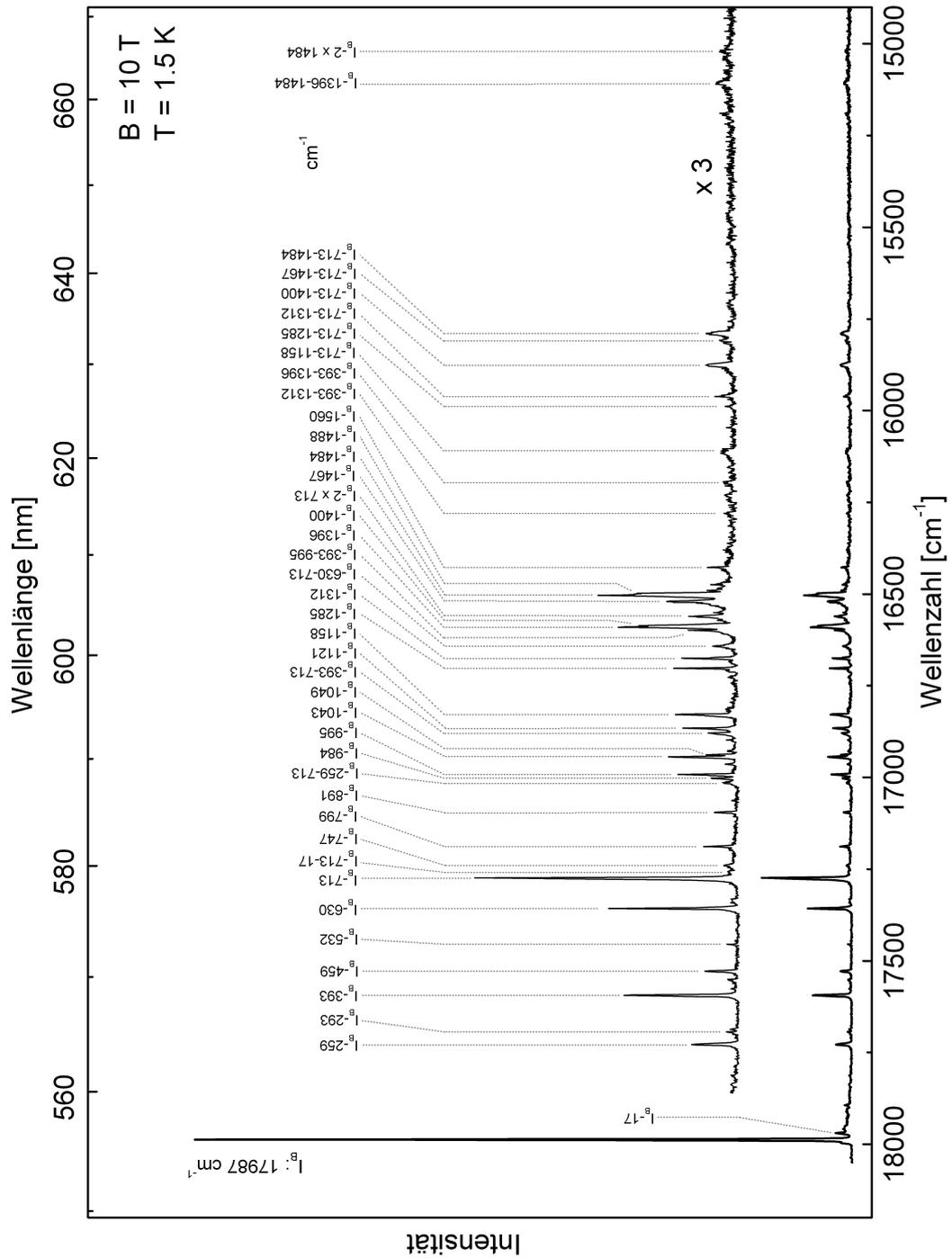


Abbildung 30: Hochaufgelöstes Emissionsspektrum von [Pt(thpy)(acac)] in *n*-Oktan ($c \approx 10^{-4}$ mol/L) bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K. Die Anregung erfolgte im UV bei $\lambda_{\text{exc}} = 375$ nm.

Dadurch ergibt sich die stark unterschiedliche Vibrationssatellitenstruktur verglichen mit dem Emissionsspektrum bei $B = 0$ T und $T = 1.2$ K. Das Auftreten Herzberg-Teller aktiver Moden mit geringer Intensität im Magnetfeld gestörten Spektrum könnte durch vibronische Kopplung erklärt werden, die auch am nun wesentlich stärker erlaubten Übergang $I_B \rightarrow 0$ noch immer von Bedeutung ist. Das Auftreten von Progressionen sowie Kombinationen von Vibrationssatelliten bekräftigt ihre Zuordnung zu Franck-Condon-Moden. Der an den Ursprung I_B ankoppelnde Phononensatellit ($I_B - 17 \text{ cm}^{-1}$) lässt sich auch unter Magnetfeld in Kombination mit dem Schwingungssatelliten $I_B - 713 \text{ cm}^{-1}$ finden.

Für den Übergang $I_B \rightarrow 0$ hat sich somit die Vibrationssatellitenstruktur von Herzberg-Teller aktiven Moden bei $B = 0$ T und $T = 1.2$ K hin zu Franck-Condon aktiven Vibrationssatelliten bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K verändert [95, 109, 149].

6.1.7 Abklingverhalten der Emission und zeitaufgelöste Emissionsspektren

Da die elektronischen Ursprünge der Zustände II/III und I ($\Delta E_{\text{II/III,I}} = 4.3 \text{ cm}^{-1}$) sowie die dazugehörigen Schwingungssatelliten des Komplexes [Pt(thpy)(acac)] spektral aufgelöst werden können, ist es möglich, das Abklingverhalten selektiv für die Zustände II/III und I zu detektieren. Abbildung 31 zeigt die Abklingkurven nach gepulster Anregung mit $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$ ($\bar{\nu}_{\text{exc}} = 28169 \text{ cm}^{-1}$) bei $T = 1.2$ K bei verschiedenen Detektionsenergien. Unmittelbar nach der Anregung in einen höher liegenden Singulett-Zustand werden die Triplett-Unterniveaus entsprechend spezifischer *intersystem crossing* Raten mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten besetzt (optische Spinpolarisation) und befinden sich nicht im thermischen Gleichgewicht. Das heißt die Spin-Gitter-Relaxation zwischen den Triplett-Unterniveaus ist langsam verglichen mit der Desaktivierung der Triplett-Unterniveaus in den Grundzustand, und es liegt kein thermalisiertes System vor. Die Abklingkurve, die auf den elektronischen Übergängen II/III $\rightarrow 0$ detektiert wurde (linke Seite in Abbildung 31), zeigt ein triexponentielles Abklingen. Die beiden kurzen Lebensdauerkomponenten $\tau_{\text{II}}^{\text{exp}} = (11.5 \pm 1) \mu\text{s}$ und $\tau_{\text{III}}^{\text{exp}}$

= $(4.1 \pm 0.5) \mu\text{s}$ (die energetische Reihenfolge der beiden Triplett-Unterniveaus kann jedoch nicht angegeben werden) stellen dabei jeweils die Gesamtdesaktivierungsraten des jeweiligen Zustands dar und setzen sich aus der Desaktivierungsrate des Zustands in den Grundzustand und der Spin-Gitter-Relaxationsrate wie folgt zusammen:

$$k_{\text{II}}^{\text{exp}} = \frac{1}{\tau_{\text{II}}^{\text{exp}}} = k_{\text{II}} + k_{\text{II,I}}^{\text{SLR}} \quad (46)$$

$$k_{\text{III}}^{\text{exp}} = \frac{1}{\tau_{\text{III}}^{\text{exp}}} = k_{\text{III}} + k_{\text{III,I}}^{\text{SLR}} \quad (47)$$

mit $k_{\text{II}} = 1/\tau_{\text{II}} =$ Desaktivierungsrate der Relaxation $\text{II} \rightarrow 0$, $k_{\text{III}} = 1/\tau_{\text{III}} =$ Desaktivierungsrate der Relaxation $\text{III} \rightarrow 0$, $k_{\text{II,I}}^{\text{SLR}} = 1/\tau_{\text{II,I}}^{\text{SLR}} =$ Rate der Spin-Gitter-Relaxation zwischen den Zuständen II und I, $k_{\text{III,I}}^{\text{SLR}} = 1/\tau_{\text{III,I}}^{\text{SLR}} =$ Rate der Spin-Gitter-Relaxation zwischen den Zuständen III und I. Es kann angenommen werden, dass die Zustände II und III unabhängig voneinander emittieren, da deren Nullfeldaufspaltung kleiner 1 cm^{-1} ist und somit die Rate der Spin-Gitter-Relaxation zwischen den beiden Zuständen bei $T = 1.2 \text{ K}$ sehr klein sein sollte. Bei den Spin-Gitter-Relaxationsprozessen, deren Raten hier mit $k_{\text{II,I}}^{\text{SLR}}$ und $k_{\text{III,I}}^{\text{SLR}}$ beschrieben werden, handelt es sich bei $T = 1.2 \text{ K}$ ausschließlich um die direkten Prozesse, da die Raten des Orbach- sowie Raman-Prozesses bei tiefster Temperatur gegen Null gehen (siehe Kapitel 4.2). Die jeweiligen Raten $k_{\text{II,I}}^{\text{SLR}}$ und $k_{\text{III,I}}^{\text{SLR}}$ können nicht bestimmt werden, da man für die Desaktivierungsraten der Zustände II und III in den Grundzustand nur eine gemeinsame Gesamtrate $k_{\text{IV/III}} = k_{\text{II}} + k_{\text{III}}$ aus der Temperaturabhängigkeit der Systemlebensdauer erhält (siehe Kapitel 6.1.8). Die lange Komponente mit einer Lebensdauer von $(156 \pm 5) \mu\text{s}$ gibt die Gesamtemissionslebensdauer des thermalisierten Systems (Systemlebensdauer) wieder, die sich erst nach einer zeitlichen Verzögerung nach dem Laserpuls einstellt.

Die Abklingkurve, die auf dem Herzberg-Teller aktiven Vibrationssatelliten I - 531 cm^{-1} detektiert wurde (rechte Seite in Abbildung 31), zeigt ebenfalls ein triexponentielles Verhalten. Aus Abbildung 31 geht hervor, dass die beiden kurzen Komponenten ein

Anklingen mit Zeitkonstanten von $\tau_{\text{II}}^{\text{exp}} = (9 \pm 2) \mu\text{s}$ und $\tau_{\text{III}}^{\text{exp}} = (3.1 \pm 1) \mu\text{s}$ zeigen, während die monexponentielle lange Komponente mit einer Zeitkonstanten von $(156 \pm 5) \mu\text{s}$ abklingt. Das Anklingen, also die Intensitätszunahme mit der Zeit, deutet auf eine Zunahme der Population des Zustands I nach erfolgter Anregung hin. Die zusätzliche Besetzung des Zustands I erfolgt bei $T = 1.2 \text{ K}$ durch die direkten Prozesse der Spin-Gitter-Relaxation aus den höherenergetischen Zuständen II/III. Die beiden Zeitkonstanten des Anklingens bei einer Detektion auf dem Vibrationssatelliten I - 531 cm^{-1} stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit den beiden kurzen Komponenten des Abklingens bei Detektion auf dem Übergang II/III \rightarrow 0 überein. Dies bestätigt, dass der Zustand I durch Spin-Gitter-Relaxation aus den Zuständen II und III zusätzlich besetzt wird. Die Beobachtung des Anklingens lässt sich als direkter Beleg der Spin-Gitter-Relaxation deuten. Bei der langen Komponente handelt es sich wiederum um die Systemlebensdauer, deren Intensität sich auch bei $T = 1.2 \text{ K}$ durch die thermische Rückbesetzung der Zustände II/III aus I ergibt.

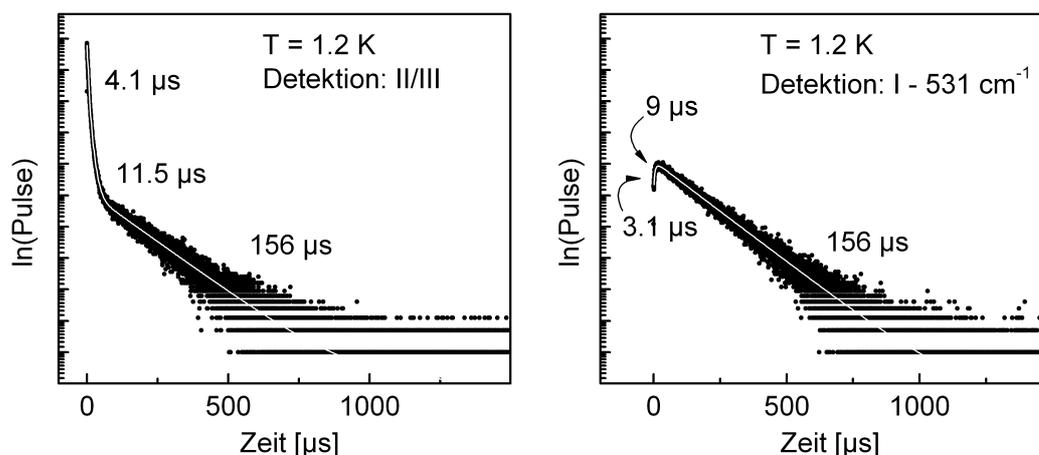


Abbildung 31: Emissions-Ab- und Anklingkurven des Komplexes [Pt(thpy)(acac)] in *n*-Oktan ($c \approx 10^{-4} \text{ mol/L}$) bei $T = 1.2 \text{ K}$. Die Anregung erfolgte im UV bei $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$. Die Detektion erfolgte bei der linken Abklingkurve an den elektronischen Ursprüngen II/III \rightarrow 0 (17998 cm^{-1}), bei der Ab- und Anklingkurve auf der rechten Seite auf dem Herzberg-Teller aktiven Vibrationssatelliten I - 531 cm^{-1} .

Aufgrund der deutlich verschiedenen Abklingzeiten der drei Triplet-Unterniveaus bei $T = 1.2$ K ist es möglich, mittels zeitaufgelöster Spektroskopie getrennte Emissionsspektren verschiedener Triplet-Unterniveaus aufzunehmen, indem man in verschiedenen Zeitfenstern nach dem Laserpuls detektiert. Abbildung 32 zeigt zeitaufgelöste Emissionsspektren von $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ in n -Oktan bei $T = 1.2$ K im Bereich der elektronischen Ursprünge nach gepulster Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm.

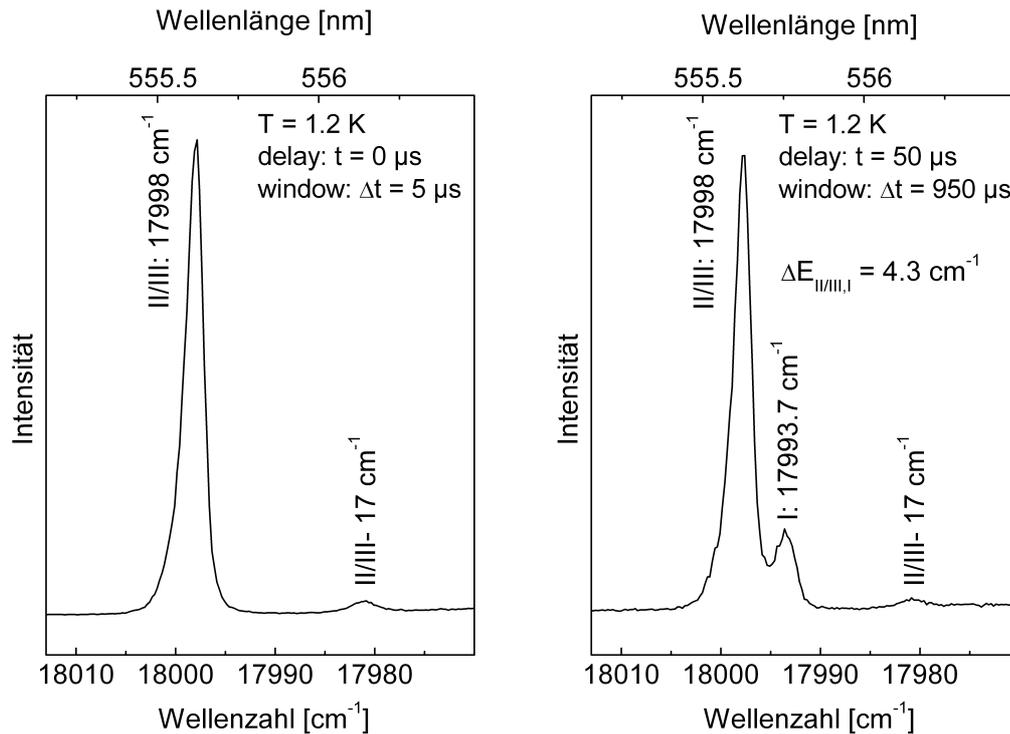


Abbildung 32: Zeitaufgelöste Emissionsspektren im Bereich der elektronischen Ursprünge des Komplexes $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ in n -Oktan ($c \approx 10^{-4}$ mol/L) bei $T = 1.2$ K. Die Anregung erfolgte gepulst im UV bei $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm. Im linken Spektrum erstreckt sich der Detektionsbereich von 0 - 5 μs nach dem Anregungspuls, im rechten Spektrum wurde mit einer Verzögerung von 50 μs und einem Zeitfenster von 950 μs gemessen.

Das kurze Zeitfenster mit einer Breite (*window*) von 5 μs unmittelbar nach dem Laserpuls entspricht dabei überwiegend dem zeitlichen Emissionsbereich der kurzen Komponenten und somit der Emission aus den Zuständen II/III. Eine Emission aus dem Zustand I kann nicht beobachtet werden (linkes Spektrum in Abbildung 32). Bei dem Spektrum, das in einem Zeitfenster von 50 μs - 1000 μs nach dem Laserpuls gemessen

wurde, handelt es sich um die Emission des Systems im thermischen Gleichgewicht (rechtes Spektrum in Abbildung 32). Die zeitliche Verzögerung von 50 μs gewährleistet die Trennung der kurzlebigen von den langlebigen Anteilen der Emission. Wie aus Abbildung 32 hervorgeht, stammt die Emission des thermalisierten Systems aus den Zuständen II/III und I.

Im thermischen Gleichgewicht können die Besetzungszahlen der Triplett-Unterniveaus durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben werden, weshalb es möglich ist, aus den Intensitäten der Emissionsbanden der elektronischen Ursprünge das Verhältnis der radiativen Desaktivierungsraten der Zustände zu bestimmen. Mit folgender Gleichung [108]

$$\frac{k_{\text{I}}^{\text{r}}}{k_{\text{II/III}}^{\text{r}}} = \frac{I_{\text{I}}}{I_{\text{II/III}}} \cdot e^{\left(-\frac{\Delta E_{\text{II/III,I}}}{k_{\text{B}}T}\right)} \quad (48)$$

und den Emissionsintensitäten aus dem Langzeitspektrum ergibt sich bei $T = 1.2 \text{ K}$ und mit $\Delta E_{\text{II/III,I}} = 4.3 \text{ cm}^{-1}$ für das Ratenverhältnis:

$$\frac{k_{\text{I}}^{\text{r}}}{k_{\text{II/III}}^{\text{r}}} \approx 1.1 \cdot 10^{-3} \quad (49)$$

Das heißt, dass die radiative Rate der Übergänge II/III \rightarrow 0 etwa 900-mal größer ist als die radiative Rate des Übergangs I \rightarrow 0. Dies spiegelt damit auch die sehr unterschiedlichen Erlaubtheiten der Übergänge wider. Es sei angemerkt, dass es sich bei dem Wert für das Ratenverhältnis nur um eine grobe Abschätzung handelt, da das Intensitätsverhältnis der elektronischen Ursprünge aufgrund der schwachen Emission des Zustands I stark fehlerbehaftet ist.

In Abbildung 33 sind die zeitaufgelösten Emissionsspektren des Komplexes [Pt(thpy)(acac)] in *n*-Oktan bei $T = 1.2 \text{ K}$ abgebildet, die neben den rein elektronischen Übergängen auch den Bereich der Vibrationssatelliten zeigen. Das Kurzzeitspektrum, das man unmittelbar nach dem Laserpuls erhält (*delay*: 0 μs , *window*: 5 μs), ist dem zeitintegrierten Emissionsspektrum bei $T = 4.2 \text{ K}$ sehr ähnlich (vgl. Abbildung 33 und Abbildung 25).

Die rein elektronischen Übergänge II/III \rightarrow 0 dominieren das Emissionsspektrum, und der Übergang I \rightarrow 0 kann nicht beobachtet werden. Nahezu alle Vibrationssatelliten können den schnell abklingenden Zuständen II/III zugeordnet werden und werden entsprechend Kapitel 6.1.3 als Franck-Condon-Moden klassifiziert. Die Herzberg-Teller-Moden, die man wenig intensiv auch im zeitintegrierten Spektrum bei $T = 4.2$ K findet, sind im Kurzzeitspektrum noch wesentlich schwächer. Andererseits ist das Langzeitspektrum, das man mit einem *delay* von 35 μ s und einem *window* von 965 μ s nach dem Laserpuls detektiert, mit dem zeitintegrierten Emissionsspektrum bei $T = 1.2$ K gut vergleichbar (vgl. Abbildung 33 und Abbildung 25). Das verzögert gemessene Spektrum stellt die Emission des Systems im thermischen Gleichgewicht dar, da nach einer Verzögerung von 35 μ s die Prozesse der Spin-Gitter-Relaxation vernachlässigbar sein sollten. Zusätzlich zur dominierenden Emission aus den Zuständen II/III ist auch die Emission aus dem Zustand I mit geringer Intensität detektierbar. Die Emission aus den Zuständen II/III gewinnt ihre Intensität durch starke thermische Rückbesetzung entsprechend einer Boltzmann-Verteilung. Neben den Moden, die mit den Übergängen II/III \rightarrow 0 auftreten, findet man im Langzeitspektrum wiederum die aus dem zeitintegrierten Spektrum bei $T = 1.2$ K bereits bekannten und mit dem Übergang I \rightarrow 0 auftretenden Herzberg-Teller-Moden (vgl. Kapitel 6.1.3). Im Langzeitspektrum können auch kombinierte Schwingungssatelliten aus einer Herzberg-Teller-Mode und einer intensiven Franck-Condon-Mode gefunden werden. Kombinierte Schwingungssatelliten (nicht im Langzeitspektrum eingezeichnet) findet man beispielsweise bei I - 292 cm^{-1} - 394 cm^{-1} , I - 292 cm^{-1} - 630 cm^{-1} , I - 292 cm^{-1} - 714 cm^{-1} , I - 436 cm^{-1} - 394 cm^{-1} , I - 436 cm^{-1} - 630 cm^{-1} , I - 436 cm^{-1} - 714 cm^{-1} und I - 531 cm^{-1} - 714 cm^{-1} (im Langzeitspektrum eingezeichnet).

6.1.8 Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer

Aussagen über die Übergangsraten der Triplett-Unterniveaus von [Pt(thpy)(acac)] in den Grundzustand können mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der Systemlebensdauer getroffen werden, das heißt mittels der Abklingzeit der Emission des Systems im thermischen Gleichgewicht. Ist dies der Fall, folgt die Besetzung der

Triplet-Unterniveaus einer Boltzmann-Verteilung und die Temperaturabhängigkeit der Systemlebensdauer kann mittels Gleichung (42) angepasst werden. In Abbildung 34 sind die Abklingkurven des Komplexes [Pt(thpy)(acac)] in *n*-Oktan wiedergegeben. Die Anregung erfolgte im UV bei $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$ ($\bar{\nu}_{\text{exc}} = 28169 \text{ cm}^{-1}$), die Detektion aller Abklingkurven auf den elektronischen Ursprüngen II/III \rightarrow 0.

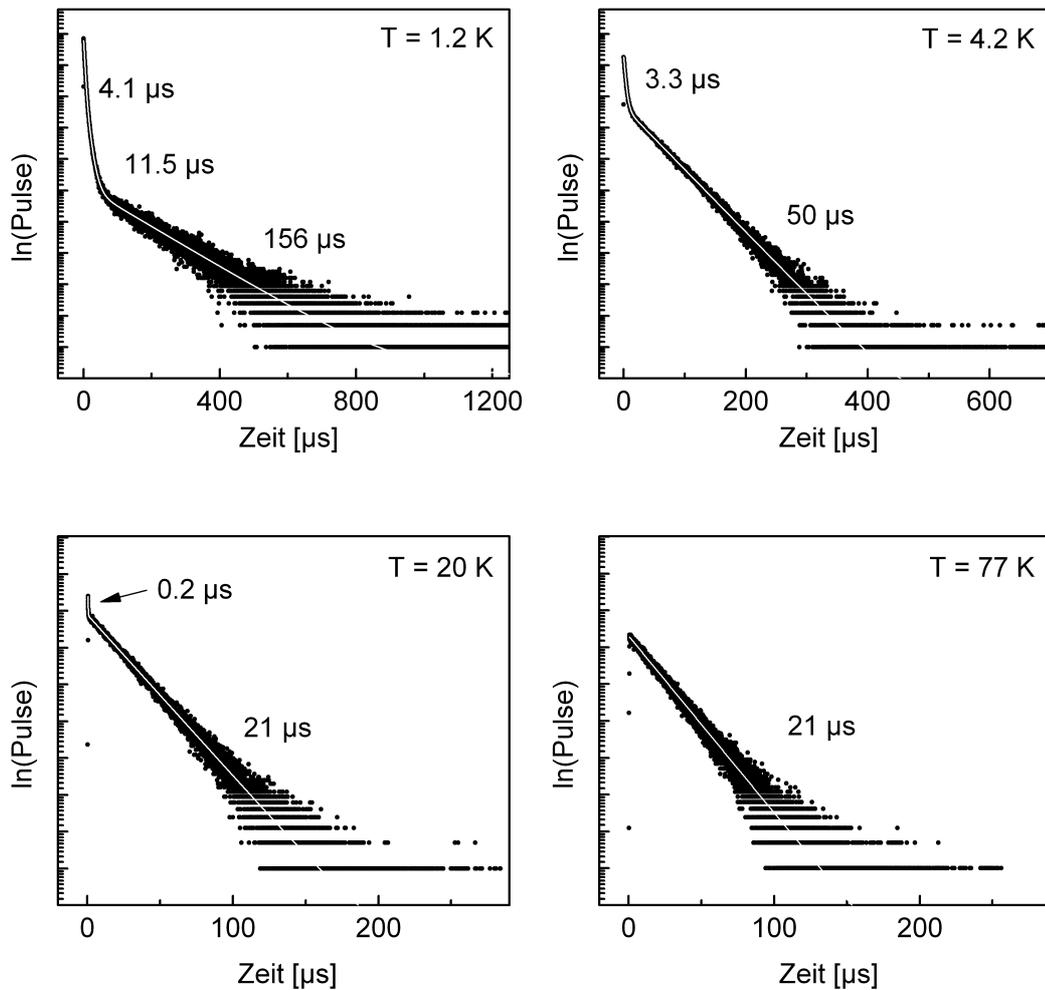


Abbildung 34: Abklingkurven des Komplexes [Pt(thpy)(acac)] in *n*-Oktan ($c \approx 10^{-4} \text{ mol/L}$) bei verschiedenen Temperaturen. Die Anregung erfolgte im UV bei $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$. Die Detektion der Abklingkurven erfolgte an den elektronischen Ursprüngen II/III \rightarrow 0 (17998 cm^{-1}).

Unmittelbar nach dem Anregungspuls befindet sich das System für $T < 30 \text{ K}$ nicht im schnellen thermischen Gleichgewicht, da die Prozesse der Spin-Gitter-Relaxation aufgrund der relativ kleinen Nullfeldaufspaltung von 4.3 cm^{-1} und der niedrigen

Temperaturen noch vergleichsweise langsam ablaufen. Die kurzen Komponenten, die man in den Abklingkurven bis zu einer Temperatur von etwa 30 K findet, setzen sich dabei jeweils aus der Desaktivierungsrate des Zustands II bzw. III in den Grundzustand und der Rate der strahlungslosen Relaxation (Spin-Gitter-Relaxation) II→I bzw. III→I zusammen (siehe auch Kapitel 6.1.7). Bei der langlebigen Komponente in den Abklingkurven in Abbildung 34 handelt es sich um die Gesamtemissionslebensdauer des thermalisierten Systems (Systemlebensdauer), die sich nach einer zeitlichen Verzögerung von einigen μs nach dem Laserpuls einstellt. Für $T > 30$ K kann nur noch ein monoexponentielles Abklingen beobachtet werden.

Wie oben bereits erwähnt wurde, können mittels der Lebensdauer des Systems im thermischen Gleichgewicht die Lebensdauern bzw. Übergangsraten der höheren Triplet-Unterniveaus in den Grundzustand erhalten werden. Abbildung 35 zeigt die Abhängigkeit der Systemlebensdauer von der Temperatur im Bereich $1.2 \text{ K} \leq T \leq 126 \text{ K}$. Die durchgezogene Linie stellt den Fit an die experimentellen Daten dar.

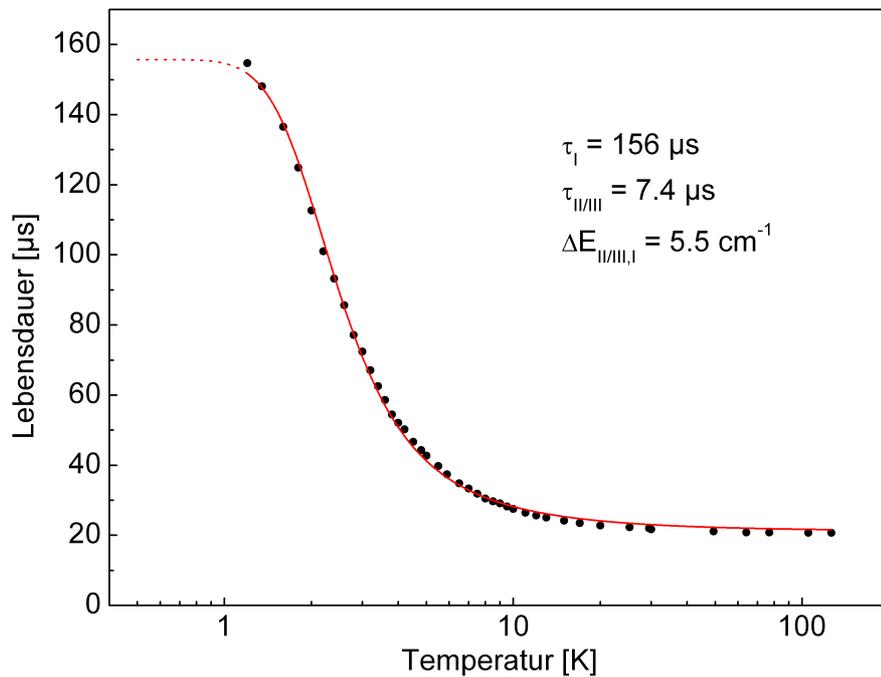


Abbildung 35: Temperaturabhängigkeit der Systemlebensdauer von $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ in *n*-Oktan ($c \approx 10^{-4} \text{ mol/L}$). Die Anregung erfolgte im UV bei $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$, die Detektion an den elektronischen Ursprüngen II/III→0 (17998 cm^{-1}). Die durchgezogene Linie beschreibt den Fit an die experimentellen Daten.

Der Fit wurde dabei unter den Annahmen durchgeführt, dass $\Delta E_{II,I} \approx \Delta E_{III,I} = \Delta E_{II/III,I}$ und dass die optisch nicht auflösbaren Zustände II und III mit einer Gesamtrate bzw. Gesamtlebensdauer $k_{II/III} = (k_{II} + k_{III}) = 1/\tau_{II/III} = (1/\tau_{II} + 1/\tau_{III})$ beschrieben werden können. Daraus ergibt sich aus Gleichung (43) folgende Zwei-Niveau-Fitfunktion:

$$\tau_{av} = \frac{1}{k_{av}} = \frac{1 + 2 e^{\frac{-\Delta E_{II/III,I}}{k_B T}}}{k_I + k_{II/III} e^{\frac{-\Delta E_{II/III,I}}{k_B T}}} \quad (50)$$

Bei τ_{av} handelt es sich um die Systemlebensdauer. Aus dem Fitverfahren mit Gleichung (50) ergeben sich für [Pt(thpy)(acac)] in *n*-Oktan folgende Werte:

$$\begin{aligned} \tau_I &= (156 \pm 4) \mu\text{s} \\ \tau_{II/III} &= (7.4 \pm 0.5) \mu\text{s} \\ \Delta E_{II/III,I} &= (5.5 \pm 0.5) \text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

Der aus dem Fit erhaltene Wert für $\Delta E_{II/III,I}$ von 5.5 cm^{-1} weicht von dem aus den hochaufgelösten Spektren erhaltenen Wert von 4.3 cm^{-1} leicht ab. Eine mögliche Ursache dafür könnte in der Inhomogenität der Linie der Übergänge II/III \rightarrow 0 liegen, auf der die Detektion der Abklingkurven erfolgte. Da Moleküle verschiedener Einbaulagen, die die Inhomogenität der Linie bewirken, zur Emission beitragen und da Moleküle in unterschiedlichen Einbaulagen unterschiedliche Lebensdauern und Nullfeldaufspaltungen besitzen können [150], detektiert man auf der inhomogen verbreiterten Linie überlagerte Emissionslebensdauern, wodurch sich die Abweichung erklären könnte. Die Lebensdauer der Zustände II/III ergibt sich aus dem Fit zu $\tau_{II/III} = 7.4 \mu\text{s}$. Dies steht im Einklang mit der höheren Erlaubtheit der Übergänge II/III \rightarrow 0 bezogen auf den Übergang I \rightarrow 0 (siehe auch Kapitel 6.1.7). Durch die Annahme eines Zwei-Niveau-Systems mit einer gemeinsamen Gesamtdesaktivierungsrate der Zustände II und III ($k_{II/III} = k_{II} + k_{III}$) können keine Rückschlüsse auf die individuellen Desaktivierungsraten der Zustände II bzw. III gezogen werden.

Aus Abbildung 34 geht hervor, dass die kurzen Komponenten in den Abklingkurven, die jeweils die Summe aus der Desaktivierungsrate des Zustands II bzw. III in den Grundzustand und der Rate der strahlungslosen Relaxation II \rightarrow I bzw. III \rightarrow I darstellen,

mit steigender Temperatur kürzer werden. Im Temperaturbereich zwischen $T = 1.2$ K und $T \approx 3.6$ K findet man jeweils ein triexponentielles Abklingen (also zwei kurze Komponenten und die Systemlebensdauer), zwischen $T \approx 3.8$ K und $T \approx 30$ K biexponentielles Abklingen (eine kurze Komponente und die Systemlebensdauer), und für Temperaturen größer $T \approx 30$ K kann keine kurze Komponente in den Abklingkurven mehr detektiert werden. Bei den Prozessen der Spin-Gitter-Relaxation, die dieses temperaturabhängige Verhalten der kurzen Komponente bewirken, handelt es sich wahrscheinlich um eine Kombination aus dem direkten sowie dem Raman-Prozess. Bei tiefen Temperaturen wird die Rate der Spin-Gitter-Relaxation vom direkten Prozess dominiert, da die Rate des Raman-Prozesses für $T \rightarrow 0$ gegen Null geht. Außerdem zeigt der direkte Prozess nur eine wenig ausgeprägte Temperaturabhängigkeit, weshalb mit steigender Temperatur wahrscheinlich der Raman-Prozess aufgrund seiner T^5 - bzw. T^7 -Abhängigkeit immer stärker zum Tragen kommt. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass bei den bisher untersuchten metallorganischen Komplexen die T^5 -Abhängigkeit die experimentell erhaltenen Ergebnisse wesentlich besser beschreibt als die T^7 -Abhängigkeit [79, 80, 107, 109, 151, 152]. Der Orbach-Prozess sollte bei dem hier untersuchten System nicht von Bedeutung sein, da kein höher liegender elektronischer Zwischenzustand thermisch erreichbar ist. Für $T > 30$ K laufen die Prozesse der Spin-Gitter-Relaxation mit einer Zeitkonstanten ab, die mit den zur Verfügung stehenden Apparaturen experimentell nicht mehr erfassbar ist.

6.1.9 Abklingverhalten der Emission unter Magnetfeld

Wie in Kapitel 6.1.6 bei den Emissions- und Anregungsmessungen unter dem Einfluss eines äußeren homogenen Magnetfelds bereits deutlich wurde, führt das Magnetfeld induzierte Mischen der Wellenfunktionen der Triplett-Unterniveaus zu einer Erhöhung der radiativen Rate des ohne äußeres Magnetfeld stark verbotenen Übergangs $I_B \rightarrow 0$. Die zunehmende Erlaubtheit des Übergangs $I_B \rightarrow 0$ sollte sich demnach auch in der Emissionslebensdauer des Zustands I_B widerspiegeln, und zwar in einer deutlichen Abnahme seiner Emissionslebensdauer mit wachsender magnetischer Flussdichte. Bei $T = 1.5$ K nimmt die Emissionslebensdauer von $\tau = 141$ μ s bei $B = 0$ T auf $\tau = 24$ μ s bei B

= 10 T ab (siehe Abbildung 36 und Abbildung 37). Die Messungen der Emissionsabklingdauern wurden dabei auf dem rein elektronischen Übergang $I_B \rightarrow 0$ durchgeführt.

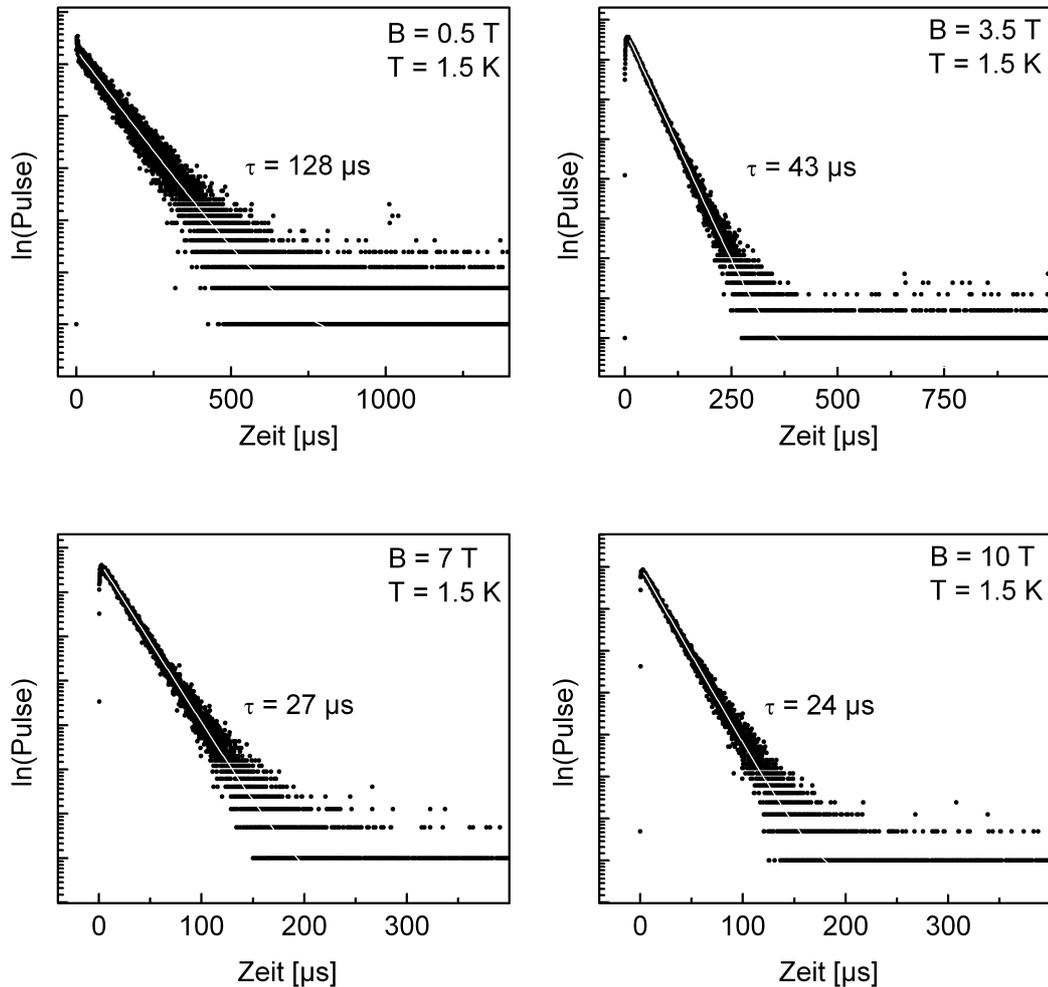


Abbildung 36: Abklingkurven von $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ in n -Oktan ($c \approx 10^{-4} \text{ mol/L}$) bei $T = 1.5 \text{ K}$ und verschiedenen magnetischen Flussdichten. Die Detektion erfolgte jeweils am Magnetfeld gestörten Ursprung $I_B \rightarrow 0$, die Anregung der Probe im UV bei $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$.

Die in der Abklingkurve bei $B = 0.5 \text{ T}$ auftretende kurze Komponente kann mit dem bei dieser geringen magnetischen Flussdichte noch vorhandenem spektralen Überlapp der beiden Linien der Zustände Π_B/III_B und I_B erklärt werden. Durch ihre geringe energetische Aufspaltung detektiert man somit auf dem Übergang $I_B \rightarrow 0$ auch immer noch zu einem gewissen Anteil die Emission aus den Zuständen Π_B/III_B mit. In den

Abklingkurven für $B > 0.5$ T ist kurz nach dem Laserpuls ein deutlich erkennbares Anklingen sichtbar (siehe Abbildung 36), welches mit zunehmendem B -Feld immer kürzer wird. Das bedeutet, dass bei $T = 1.5$ K zunächst unmittelbar nach dem Laserpuls die Population des Zustands I_B durch Spin-Gitter-Relaxation nach dem direkten Prozess (vergleiche Kapitel 4.2.1) aus den Zuständen II_B und III_B zunimmt. Mit wachsender magnetischer Flussdichte nehmen die Energiedifferenzen zwischen den Zuständen II_B und I_B bzw. III_B und I_B zu, und die Raten der beiden direkten Prozesse der Spin-Gitter-Relaxation $II_B \rightarrow I_B$ und $III_B \rightarrow I_B$ (sie sind proportional zur dritten Potenz des energetischen Abstands) erhöhen sich [108]. Die Abnahme der Intensität des Anklingens resultiert aus den mit den steigenden energetischen Aufspaltungen zunehmend geringer werdenden Besetzungszahlen der Zustände II_B und III_B , die den Zustand I_B jeweils über den direkten Prozess der Spin-Gitter-Relaxation besetzen.

In Abbildung 37 ist die Abhängigkeit der langen Komponente der Emissionslebensdauer des Zustands I bzw. I_B des Komplexes $[Pt(thpy)(acac)]$ in n -Oktan bei magnetischen Flussdichten $0 \leq B \leq 10$ T wiedergegeben. Die größte Abnahme der Emissionslebensdauer findet man dabei im Bereich von $0 \text{ T} < B < 5 \text{ T}$.

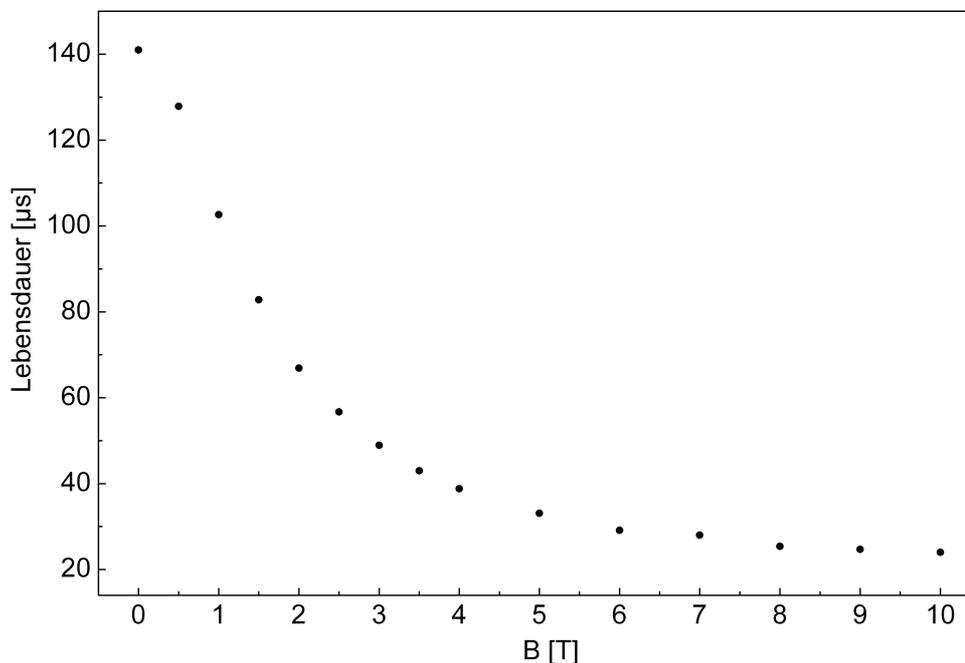


Abbildung 37: Abhängigkeit der Emissionslebensdauer von $[Pt(thpy)(acac)]$ in n -Oktan ($c \approx 10^{-4}$ mol/L) bei $T = 1.5$ K von der magnetischen Flussdichte. Die Detektion erfolgte jeweils am Ursprung $I \rightarrow 0$ bzw. $I_B \rightarrow 0$, die Anregung der Probe im UV bei $\lambda_{exc} = 355$ nm.

6.1.10 Energieniveauschema

Mit den durch die spektroskopischen Untersuchungen gewonnenen Daten kann für den Komplex [Pt(thpy)(acac)] in *n*-Oktan folgendes Energieniveauschema erstellt werden:

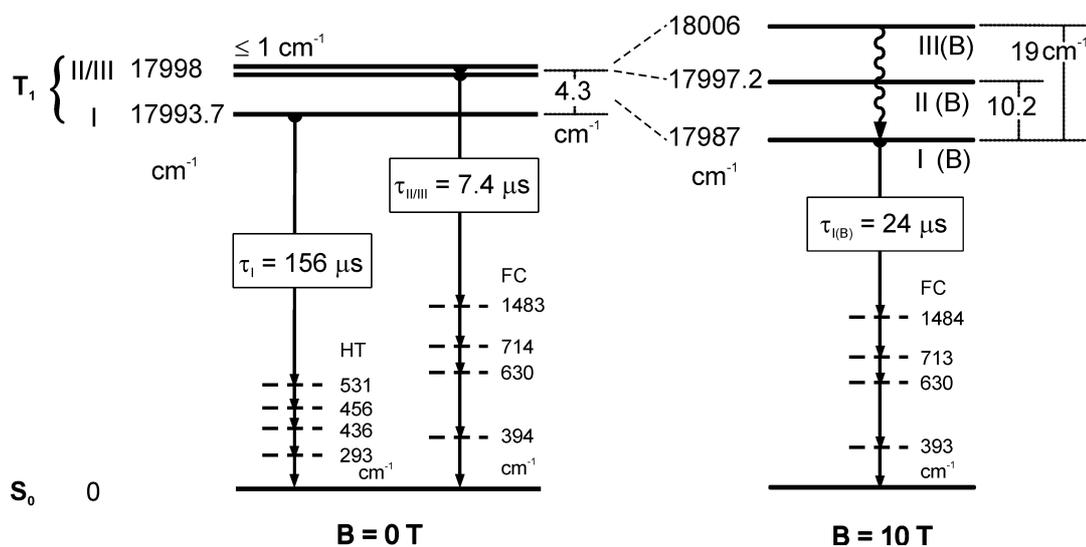


Abbildung 38: Energieniveauschema von [Pt(thpy)(acac)] in *n*-Oktan ($c \approx 10^{-4}$ mol/L) ohne den Einfluss eines äußeren homogenen Magnetfeldes (linke Seite) und bei einer magnetischen Flussdichte von $B = 10$ T (rechte Seite). Bei $B = 10$ T sind Schwingungssatelliten aufgeführt, die auch bei $B = 0$ T gefunden werden (leichte Abweichungen der energetischen Lagen der Schwingungssatelliten liegen im Rahmen der Messgenauigkeit).

Die linke Seite in Abbildung 38 gibt die Situation bei $B = 0$ T wieder. Der emittierende Triplett-Zustand T_1 weist dabei eine Nullfeldaufspaltung von $\Delta E_{II/III,I} = 4.3$ cm^{-1} auf. Die Energiedifferenz $\Delta E_{II/III}$ konnte für $B = 0$ T mit den im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Mitteln nicht spektral aufgelöst werden und ist ≤ 1 cm^{-1} . Die Emissionslebensdauer des Zustands I beträgt $\tau_I = 156$ μs . Die experimentell beobachtbaren Emissionslebensdauern der Zustände II und III, die sich jeweils aus der intrinsischen Lebensdauer des Zustands und der Zeitkonstante der Spin-Gitter-Relaxation zusammensetzt, betragen $\tau_{II}^{\text{exp}} = 11.5$ μs und $\tau_{III}^{\text{exp}} = 4.1$ μs . Die Emissionslebensdauern der Zustände II und III konnten über die Temperaturabhängigkeit der Systemlebensdauer nicht bestimmt werden. Es kann nur

eine Gesamtemissionslebensdauer $\tau_{\text{II/III}} = 7.4 \mu\text{s}$ angegeben werden. Neben den rein elektronischen Übergängen findet man in den verschiedenen Emissionsspektren eine Reihe von Vibrationssatelliten. Die Vibrationssatelliten, die an den Übergang II/III \rightarrow 0 koppeln, weisen dabei überwiegend Franck-Condon-Aktivität auf, die Vibrationen des Übergangs I \rightarrow 0 können als Herzberg-Teller aktiviert klassifiziert werden.

Auf der rechten Seite in Abbildung 38 sind die Emissionseigenschaften von [Pt(thpy)(acac)] in *n*-Oktan bei $B = 10 \text{ T}$ wiedergegeben. Das äußere homogene Magnetfeld führt zu einer Zeeman-Aufspaltung des Ursprungs II/III. Bei $B = 10 \text{ T}$ beträgt die Zeeman-Aufspaltung zwischen den Zuständen II_B und I_B $\Delta E_{\text{II(B),I(B)}} = 10.2 \text{ cm}^{-1}$, die Gesamtaufspaltung $\Delta E_{\text{III(B),I(B)}} = 19 \text{ cm}^{-1}$. Bei $B = 10 \text{ T}$ und $T = 1.5 \text{ K}$ erfolgt nahezu die gesamte Emission aus dem Zustand I_B mit einer stark verkürzten Abklingdauer von $\tau_{\text{I(B)}} = 24 \mu\text{s}$. Durch die Magnetfeld induzierte Beimischung von Zuständen mit größerer Erlaubtheit zum Zustand I ändert sich auch die Schwingungsstruktur des Übergangs $\text{I}_B\rightarrow$ 0, und die auftretenden Schwingungssatelliten sind überwiegend Franck-Condon aktiviert.

Mit den Ergebnissen, die aus den spektroskopischen Untersuchungen gewonnen werden konnten, kann der emittierende T_1 -Zustand des Komplexes [Pt(thpy)(acac)] in *n*-Oktan als überwiegend ^3LC mit nur geringen $^{1,3}\text{MLCT}$ -Beimischungen klassifiziert werden [41].

6.2 Untersuchungen an [Pt(L1)(acac)]

6.2.1 Photophysik bei Raumtemperatur und bei 77 K

In Abbildung 39 sind das Absorptions- sowie das Emissionsspektrum des Komplexes [Pt(L1)(acac)] in *n*-Oktan bei $T = 300$ K abgebildet. Bei den Untersuchungen bei Raumtemperatur und 77 K handelt es sich um eine spektroskopische Einführung, wobei die Untersuchungen bereits erste Schlüsse auf die Natur des emittierenden Triplett-Zustands T_1 zulassen. Das Absorptionsspektrum ist dem bereits vorgestellten Absorptionsspektrum des Komplexes [Pt(thpy)(acac)] sehr ähnlich (vergleiche Abbildung 21), und die Zuordnung der Absorptionsbanden orientiert sich wieder an der von Brooks et al. gegebenen Klassifizierung [37]. Die intensiven Banden bei Wellenlängen kleiner ≈ 350 nm (28570 cm^{-1}) können überwiegend Absorptionen aus dem S_0 -Grundzustand in ${}^1\text{LC}$ (${}^1\pi\pi^*$)-Zustände des cyclometallisierenden Liganden zugeordnet werden. Die Absorptionsmaxima in diesem Bereich findet man bei 220 nm (45450 cm^{-1}), 254 nm (39370 cm^{-1}), 287 nm (34840 cm^{-1}), 303 nm (33000 cm^{-1}) und 337 nm (29670 cm^{-1}). Bei den Absorptionsbanden zwischen ≈ 350 nm und ≈ 450 nm (28570 cm^{-1} - 22220 cm^{-1}) handelt es sich vorwiegend um Übergänge aus dem Grundzustand in angeregte ${}^1\text{MLCT}$ (${}^1d\pi^*$)-Zustände. Maxima in diesem Bereich finden sich bei 373 nm (26810 cm^{-1}), 415 nm (24100 cm^{-1}) und 438 nm (22830 cm^{-1}). Außerdem findet man sehr schwache Absorptionen im Bereich von ≈ 480 nm bis ≈ 580 nm (20830 cm^{-1} - 17240 cm^{-1}), die erst bei starker Vergrößerung des Absorptionsspektrums in diesem Wellenlängenbereich sichtbar werden. Dabei handelt es sich um Absorptionen in den energetisch tiefstliegenden Triplett-Zustand T_1 . Für die niederenergetischste dieser wenig intensiven Banden findet man einen deutlichen spektralen Überlapp mit der hochenergetischsten Bande des Emissionsspektrums, die ihr Maximum bei 578 nm (17300 cm^{-1}) hat. Aufgrund dieses spektralen Überlapps lassen sich diese beiden Banden dem elektronischen $S_0 \leftrightarrow T_1$ Übergang zuordnen. Die höherenergetischen Absorptionen relativ zum $S_0 \rightarrow T_1$ Übergang des Absorptionsspektrums stellen überlappende Schwingungssatelliten sowie Kombi-

nationen und/oder Progressionen von Schwingungssatelliten des angeregten T_1 -Zustands dar.

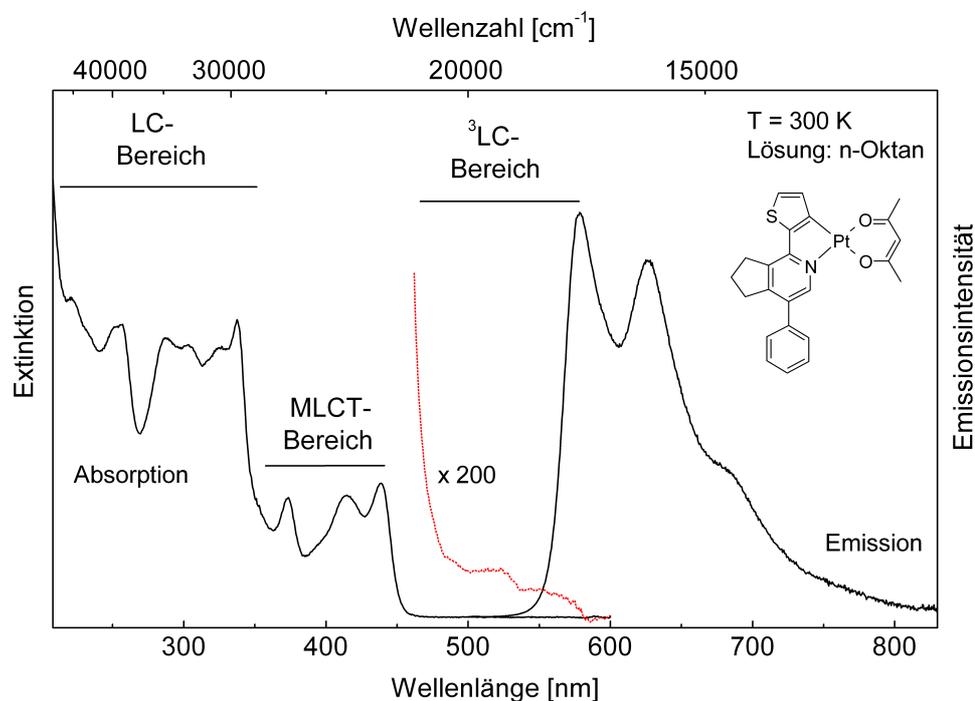


Abbildung 39: Absorptions- und Emissionsspektrum von $[Pt(L1)(acac)]$ in *n*-Oktan bei $T = 300$ K ($c \approx 10^{-5}$ mol/L). Die Anregung des Emissionsspektrums erfolgte bei $\lambda_{exc} = 440$ nm. Die gepunktet dargestellte Linie zeigt das um den Faktor 200 vergrößerte Absorptionsspektrum im Bereich der energetisch tiefstliegenden angeregten Zustände. Die Zuordnung der Banden zu LC- und MLCT-Zuständen/Übergängen dient nur als grober Anhaltspunkt, da LC- und MLCT-Zustände miteinander mischen können.

Das Emissionsspektrum des Komplexes $[Pt(L1)(acac)]$ zeigt bereits bei Raumtemperatur eine Strukturierung mit dem Emissionsmaximum bei 578 nm (17300 cm^{-1}). Die Bande des Emissionsmaximums kann dabei dem homogen verbreiterten elektronischen Ursprung des T_1 -Zustands zugeordnet werden. Neben dem Emissionsmaximum findet man ein weiteres Maximum und eine Schulter bei 623 nm (16050 cm^{-1}) bzw. 690 nm (14490 cm^{-1}). Sie stellen überlappende Schwingungssatelliten beziehungsweise Kombinationen und/oder Progressionen von Schwingungssatelliten dar.

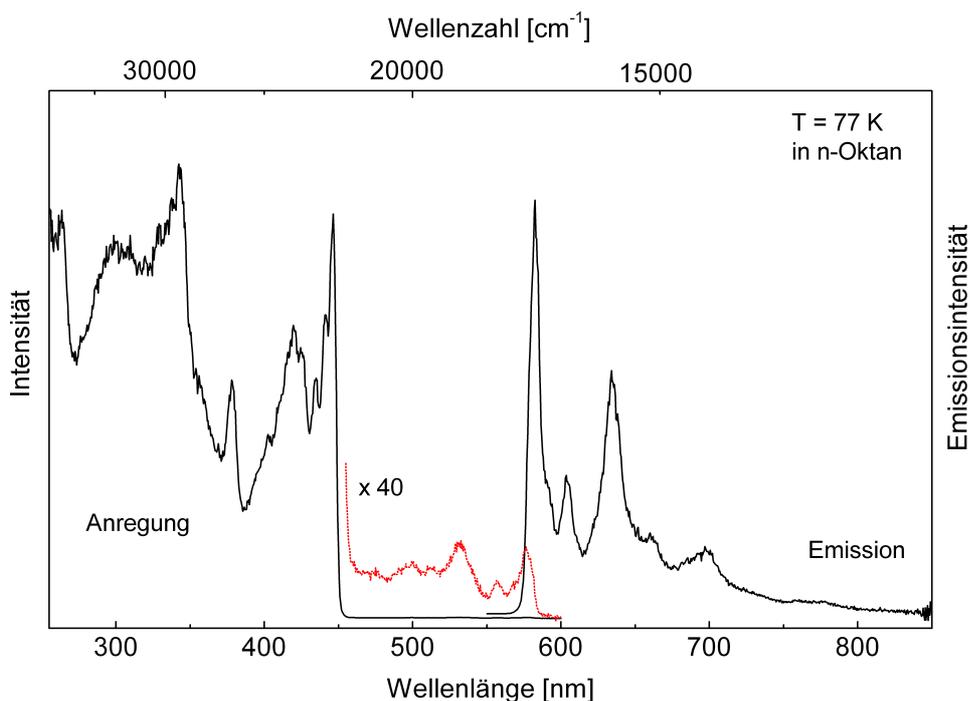


Abbildung 40: Anregungs- und Emissionsspektrum von $[\text{Pt}(\text{L1})(\text{acac})]$ in *n*-Oktan bei $T = 77 \text{ K}$ ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$). Die Detektion des Anregungsspektrums erfolgte bei $\lambda_{\text{det}} = 625 \text{ nm}$, die Anregung des Emissionsspektrums bei $\lambda_{\text{exc}} = 446 \text{ nm}$. Die gepunktete Linie zeigt das um den Faktor 40 vergrößerte Anregungsspektrum im Bereich der energetisch tiefstliegenden angeregten Zustände.

Kühlt man die in *n*-Oktan gelöste Probe auf $T = 77 \text{ K}$, tritt, wahrscheinlich aufgrund einer bei 77 K geringeren homogenen Verbreiterung, eine Verschmälerung der Banden sowohl im Anregungs- als auch im Emissionsspektrum auf (siehe Abbildung 40) [41]. Im Anregungsspektrum findet man wieder neben der Bande des rein elektronischen Übergangs $S_0 \rightarrow T_1$ bei 576 nm (17360 cm^{-1}) überlappende Schwingungssatelliten sowie Kombinationen und/oder Progressionen von Schwingungssatelliten zum rein elektronischen Übergang. Beispielsweise weisen sie energetische Abstände relativ zur Bande des rein elektronischen Übergangs von 593 cm^{-1} , 1437 cm^{-1} , 2171 cm^{-1} und 2640 cm^{-1} auf. Das 77 K -Emissionsspektrum besteht aus mehreren Banden mit einer Halbwertsbreite der Bande des elektronischen Übergangs von $\approx 240 \text{ cm}^{-1}$. Die Stokes-Verschiebung der 0-0-Linie bei 582 nm (17180 cm^{-1}) beträgt $\approx 180 \text{ cm}^{-1}$. Auf der niederenergetischen Seite des elektronischen Ursprungs findet man Schwingungssatelliten im Abstand von z.B. 288 cm^{-1} , 651 cm^{-1} , 1432 cm^{-1} , 2047 cm^{-1}

und 2833 cm^{-1} . Bezüglich weiterer Einzelheiten zur Schwingungssatellitenstruktur des Komplexes sei auf Kapitel 6.2.3 verwiesen.

Bei Raumtemperatur emittiert der Komplex $[\text{Pt}(\text{L1})(\text{acac})]$ stark. Die Emissionsquantenausbeute in einer entgasten *n*-Oktan-Lösung beträgt $\phi_{\text{PL}} = 0.34$, in entgastem Dichlormethan $\phi_{\text{PL}} = 0.29$ und in N_2 -gespültem PMMA $\phi_{\text{PL}} = 0.35$. Die Emissionslebensdauer in entgastem *n*-Oktan wurde zu $\tau = 19\ \mu\text{s}$ bestimmt, in entgastem Dichlormethan zu $\tau = 17\ \mu\text{s}$ und in N_2 -gespültem PMMA zu $\tau = 17\ \mu\text{s}$. Die Emissionslebensdauer in *n*-Oktan bei $T = 77\text{ K}$ beträgt $\tau = 20\ \mu\text{s}$. In Tabelle 9 sind wichtige photophysikalische Daten des Komplexes $[\text{Pt}(\text{L1})(\text{acac})]$ zusammengefasst.

Tabelle 9: Zusammenstellung photophysikalischer Daten von $[\text{Pt}(\text{L1})(\text{acac})]$ in *n*-Oktan, Dichlormethan (DCM) und PMMA. Zur Bestimmung der Emissionslebensdauer wurde die Probe gepulst mit $\lambda_{\text{exc}} = 372\text{ nm}$ angeregt, der Fehler beträgt $\pm 0.5\ \mu\text{s}$.

	<i>n</i> -Oktan 300 K	<i>n</i> -Oktan 77 K	DCM 300 K	PMMA 300 K
$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$	578	582	577	574
$\tau [\mu\text{s}]$	19	20	17	17
ϕ_{PL}	0.34	—	0.29	0.35

Ähnlich dem in Kapitel 6.1 bereits vorgestellten Komplex $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ weisen auch hier die wieder relativ gut aufgelösten Spektren in Kombination mit vergleichsweise langen Lebensdauern bei $T = 300\text{ K}$ und $T = 77\text{ K}$ auf einen emittierenden Zustand T_1 hin, der überwiegend ^3LC -Charakter mit nur geringen $^1,^3\text{MLCT}$ -Beimischungen besitzt [37, 125]. Ein größerer Anteil an MLCT -Charakter würde auch hier wegen der resultierenden stärkeren Elektron-Phonon-Kopplung und einem stärkeren Auftreten niederenergetischer Metall-Ligand-Schwingungen ($\bar{\nu} < 600\text{ cm}^{-1}$) zu deutlich weniger gut aufgelösten Spektren führen [41, 79, 136]. In den nun folgenden Kapiteln wird diese Klassifizierung des emittierenden Triplett-Zustands weiter begründet.

6.2.2 Verschiedene Einbaulagen

Beim Kühlen einer *n*-Oktan-Lösung des Komplexes [Pt(L1)(acac)] ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) auf cryogene Temperaturen (z.B. $T = 4.2$ K) erhält man hochaufgelöste Anregungs- und Emissionsspektren (Shpol'skii-Matrix-Isolationstechnik). Abbildung 41 zeigt das 77 K-Emissionsspektrum sowie das UV angeregte Emissionsspektrum bei $T = 4.2$ K.

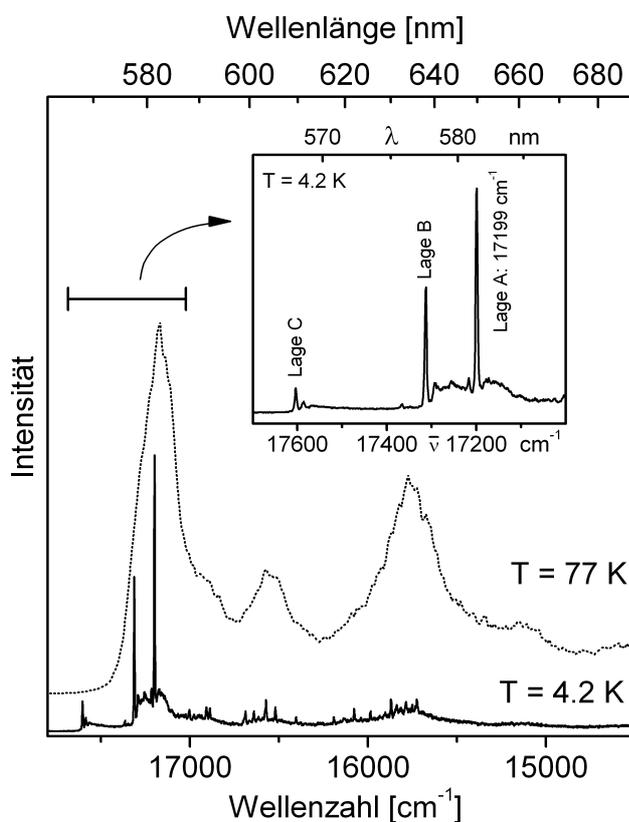


Abbildung 41: Emissionsspektren von [Pt(L1)(acac)] in *n*-Oktan ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) bei $T = 77$ K und $T = 4.2$ K. Das Spektrum bei $T = 77$ K wurde bei $\lambda_{\text{exc}} = 446$ nm angeregt, das Spektrum bei $T = 4.2$ K bei $\lambda_{\text{exc}} = 375$ nm. Der Bereich der elektronischen 0-0-Übergänge bei $T = 4.2$ K ist vergrößert dargestellt. Dominierende 0-0-Übergänge findet man bei 17199 cm⁻¹ (Lage A), 17313 cm⁻¹ (Lage B) und 17604 cm⁻¹ (Lage C). Die Intensitäten der Spektren sind nicht vergleichbar.

Bei $T = 4.2$ K und unter UV-Anregung erhält man eine Vielzahl von schmalen Linien mit Halbwertsbreiten von $\approx 3 \text{ cm}^{-1}$ sowie eine breite Untergrundemission. Wie aus Abbildung 41 hervorgeht, resultiert das Emissionsspektrum nicht aus der Emission einer Einbaulage, sondern stellt eine Überlagerung von mindestens drei verschiedenen Einbaulagen dar (Lage A - C in Abbildung 41). Die breite Untergrundemission wird durch inhomogen verteilte Komplexmoleküle hervorgerufen. Bei den intensiven Linien im höherenergetischen Bereich des Emissionsspektrums handelt es sich um elektronische 0-0-Übergänge der verschiedenen Einbaulagen ($T_1 \rightarrow S_0$ Übergänge). Diese Zuordnung wird dadurch bestätigt, dass man diese Linien in Anregung und Emission bei gleicher Energie findet. Die Verteilung der Einbaulagen erstreckt sich über einen Bereich von $\approx 400 \text{ cm}^{-1}$ ($17604 \text{ cm}^{-1} - 17199 \text{ cm}^{-1}$). Die Linien im Emissionsspektrum bei Energien kleiner $\approx 17185 \text{ cm}^{-1}$ können Phononen- oder Schwingungssatelliten des Übergangs in den Grundzustand zugeordnet werden. Die folgenden lagenselektiven Untersuchungen an $[\text{Pt}(\text{L1})(\text{acac})]$ werden mit der in Abbildung 41 mit Lage A bezeichneten Linie durchgeführt. Sie ist dafür am besten geeignet, da bei der Anregung dieser Einbaulage in Schwingungsniveaus des angeregten T_1 -Zustands keine der höherenergetischen Einbaulagen mit angeregt werden. Außerdem wird bei selektiver Anregung von Lage A der inhomogene Untergrund drastisch eliminiert [125].

6.2.3 Lagenselektives Gesamtemissions- und Anregungsspektrum

In Abbildung 42 sind das hochaufgelöste Emissions- und Anregungsspektrum der Einbaulage A von $[\text{Pt}(\text{L1})(\text{acac})]$ in *n*-Oktan bei $T = 1.2$ K abgebildet. Die dominierende Linie im selektiv angeregten Emissionsspektrum findet man bei 17199 cm^{-1} . Sie tritt in Emission und Anregung bei gleicher Energie auf und stellt außerdem die Linie höchster Energie im Emissionsspektrum und niedrigster Energie im Anregungsspektrum dar. Aus diesem Grund kann die Linie bei 17199 cm^{-1} dem rein elektronischen 0-0-Übergang zwischen dem niederenergetischsten Triplett-Zustand T_1 und dem Grundzustand S_0 zugeordnet werden.

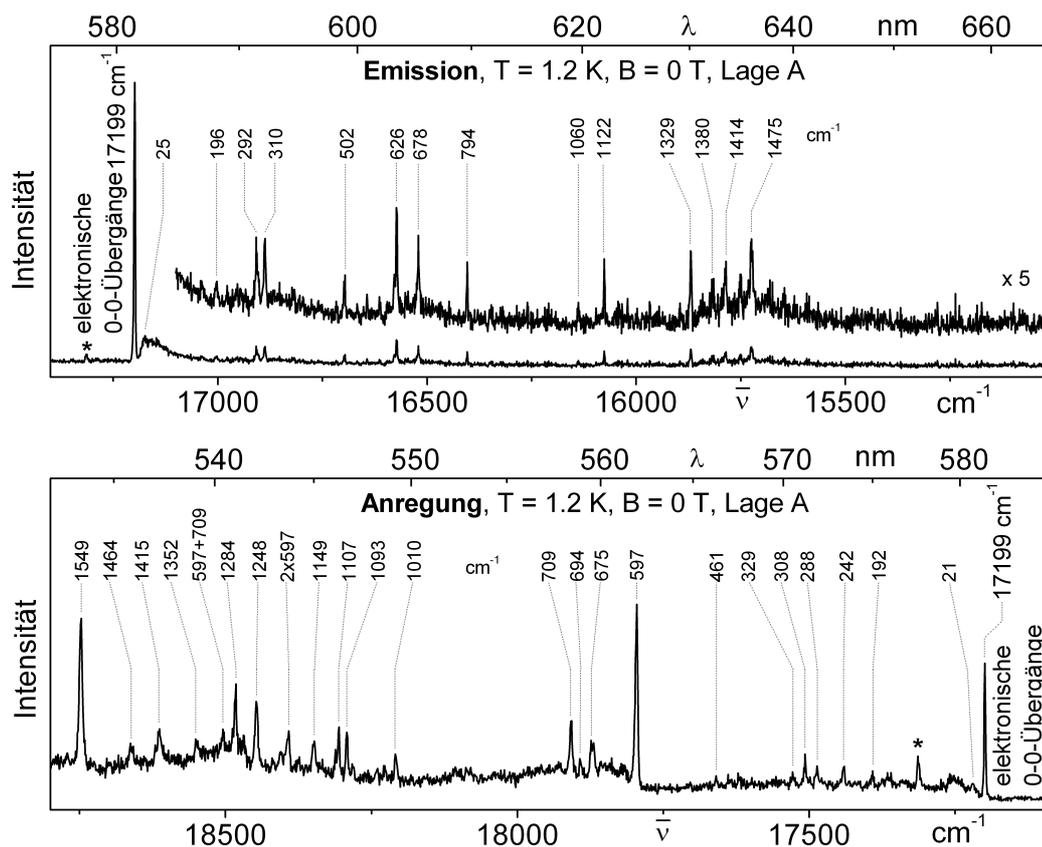


Abbildung 42: Hochaufgelöstes Emissions- und Anregungsspektrum der Einbaulage A von $[\text{Pt}(\text{L1})(\text{acac})]$ in *n*-Oktan ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$) bei $T = 1.2 \text{ K}$. Das Emissionsspektrum (oben) wurde selektiv bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 17796 \text{ cm}^{-1}$ ($17199 \text{ cm}^{-1} + 597 \text{ cm}^{-1}$, Schwingungssatellit) angeregt. Die Detektion des Anregungsspektrums (unten) erfolgte bei $\bar{\nu}_{\text{det}} = 16573 \text{ cm}^{-1}$ ($17199 \text{ cm}^{-1} - 626 \text{ cm}^{-1}$, Schwingungssatellit). In beiden Spektren sind die energetischen Lagen der Schwingungssatelliten relativ zur elektronischen 0-0-Linie bei 17199 cm^{-1} angegeben. Fremdlagen sind mit einem Stern gekennzeichnet. Das Anregungsspektrum ist nicht intensitätskorrigiert bezüglich der Charakteristik des Laserfarbstoffs (C 153).

Bei $T = 1.2 \text{ K}$ zeigt diese Linie bei 17199 cm^{-1} keine Stokes-Verschiebung, und ihre Halbwertsbreite beträgt $\approx 3 \text{ cm}^{-1}$. Weitere Linien, die elektronische 0-0-Übergänge derselben Einbaulage darstellen könnten, können nicht beobachtet werden. Dies deutet an, dass die elektronischen Übergänge von bzw. zu den drei Triplet-Unterniveaus I, II, und III des emittierenden Triplet-Zustands T_1 innerhalb der auflösbaren Halbwertsbreite der Linie bei 17199 cm^{-1} liegen. Neben der elektronischen 0-0-Linie findet man im Emissionsspektrum zusätzliche, weniger intensive Linien, die zu

Übergängen gehören, an denen Schwingungsmoden des Grundzustands beteiligt sind (siehe Abbildung 42). Schwingungssatelliten bis $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$ rotverschoben zur elektronischen 0-0-Linie stellen lokale Phononen dar (z.B. niederenergetische Vibrationen des Komplexes in seinem Matrixkäfig) [137], Schwingungssatelliten bis $\approx 600 \text{ cm}^{-1}$ rotverschoben zur elektronischen 0-0-Linie Metall-Ligand (ML)-Schwingungen, und Vibrationssatelliten mit Energien größer $\approx 600 \text{ cm}^{-1}$ rotverschoben zur elektronischen 0-0-Linie können Intra-Ligand (IL)-Schwingungen zugeordnet werden [79]. Zu keinem der Vibrationssatelliten des Emissionsspektrums konnten, neben dem 0-1-Übergang, Obertöne gefunden werden. Die Schwingungssatellitenstruktur des Anregungsspektrums kann auf die Beteiligung von Schwingungsmoden des angeregten Triplett-Zustands T_1 zurückgeführt werden. Die Klassifizierung der Schwingungssatelliten entspricht dabei der, die für das Emissionsspektrum gegeben wurde. Im Anregungsspektrum konnte das zweite Progressionsglied der Schwingung $0-0 + 597 \text{ cm}^{-1}$ gefunden werden.

Wie aus Abbildung 42 hervorgeht, sind das Emissions- und Anregungsspektrum nahezu spiegelsymmetrisch zueinander. Eine Korrelation der Schwingungssatelliten aus dem Emissionsspektrum mit Schwingungssatelliten des Anregungsspektrums ist für fast alle Moden möglich: 25 cm^{-1} (für den Grundzustand S_0) und 21 cm^{-1} (für den angeregten Triplett-Zustand T_1), $196 \text{ cm}^{-1} / 192 \text{ cm}^{-1}$, $292 \text{ cm}^{-1} / 288 \text{ cm}^{-1}$, $310 \text{ cm}^{-1} / 308 \text{ cm}^{-1}$, $626 \text{ cm}^{-1} / 597 \text{ cm}^{-1}$, $678 \text{ cm}^{-1} / 675 \text{ cm}^{-1}$, $1060 \text{ cm}^{-1} / 1010 \text{ cm}^{-1}$, $1122 \text{ cm}^{-1} / 1107 \text{ cm}^{-1}$, $1380 \text{ cm}^{-1} / 1352 \text{ cm}^{-1}$, $1414 \text{ cm}^{-1} / 1415 \text{ cm}^{-1}$ und $1475 \text{ cm}^{-1} / 1467 \text{ cm}^{-1}$. Nahezu alle Moden des angeregten Zustands weisen dabei eine Verschiebung zu niedrigerer Energie auf, wie man es für einen Übergang erwartet, der überwiegend ^3LC -Charakter besitzt. Vergleichende Aussagen über die Intensitätsmuster von Emissions- und Anregungsspektrum können aufgrund der fehlenden Intensitätskorrektur des Anregungsspektrums nicht gemacht werden.

6.2.4 Messungen unter Magnetfeld

Abbildung 43 gibt die Anregungsspektren im Ursprungsbereich der Einbaulage A des Komplexes [Pt(L1)(acac)] bei $T = 1.5$ K und verschiedenen magnetischen Flussdichten wieder. Die Detektion der Anregungsspektren erfolgte auf dem Vibrationssatelliten bei 626 cm^{-1} bzw. auf der entsprechenden rotverschobenen Linie.

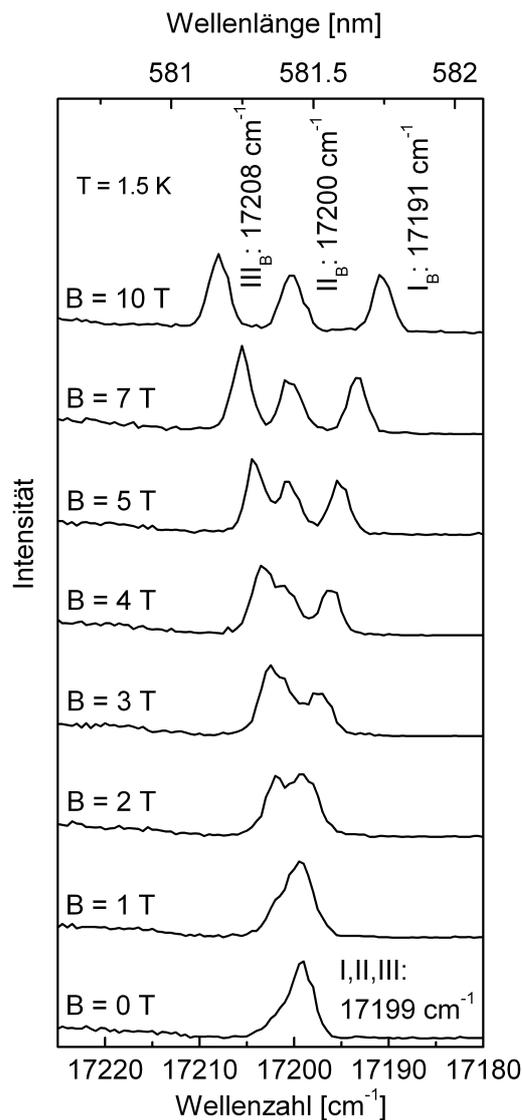


Abbildung 43: Anregungsspektren im Ursprungsbereich der Einbaulage A des Komplexes [Pt(L1)(acac)] in *n*-Oktan ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) bei $0\text{ T} \leq B \leq 10\text{ T}$ und $T = 1.5\text{ K}$. Die Detektion der Anregungsspektren erfolgte auf dem Vibrationssatelliten bei 626 cm^{-1} bzw. bei steigendem B -Feld auf der rotverschobenen Linie. Die Intensitäten der Spektren sind nicht vergleichbar.

Mit Hilfe dieser Messungen kann die Existenz dreier sehr eng beieinander liegender Triplett-Unterniveaus ($\leq 1 \text{ cm}^{-1}$) gezeigt werden. Wie aus Abbildung 43 hervorgeht, spaltet die 0-0-Linie bei 17199 cm^{-1} ($S_0 \rightarrow T_1$ Übergang) mit zunehmender magnetischer Flussdichte durch das äußere Magnetfeld induzierte Mischen der Wellenfunktionen der drei Triplett-Unterniveaus [147] in drei Zeeman-Linien auf. Eine Zeeman-Aufspaltung in drei Linien ist bereits bei $B = 5 \text{ T}$ deutlich zu erkennen und nimmt mit steigendem B -Feld weiter zu. Ein B -Feld von 10 T führt zu einer geringfügigen Verschiebung des Ursprungs II_B um 1 cm^{-1} auf 17200 cm^{-1} . Ursprung I_B wird um 8 cm^{-1} auf 17191 cm^{-1} rotverschoben, Ursprung III_B um 9 cm^{-1} auf 17208 cm^{-1} blauverschoben. Bei $B = 10 \text{ T}$ beträgt die Aufspaltung $\Delta E_{\text{II(B),I(B)}} = 9 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\Delta E_{\text{III(B),I(B)}} = 17 \text{ cm}^{-1}$.

Die gesamte Abhängigkeit der Zeeman-Aufspaltung von der magnetischen Flussdichte ist in Abbildung 44 zusammengefasst.

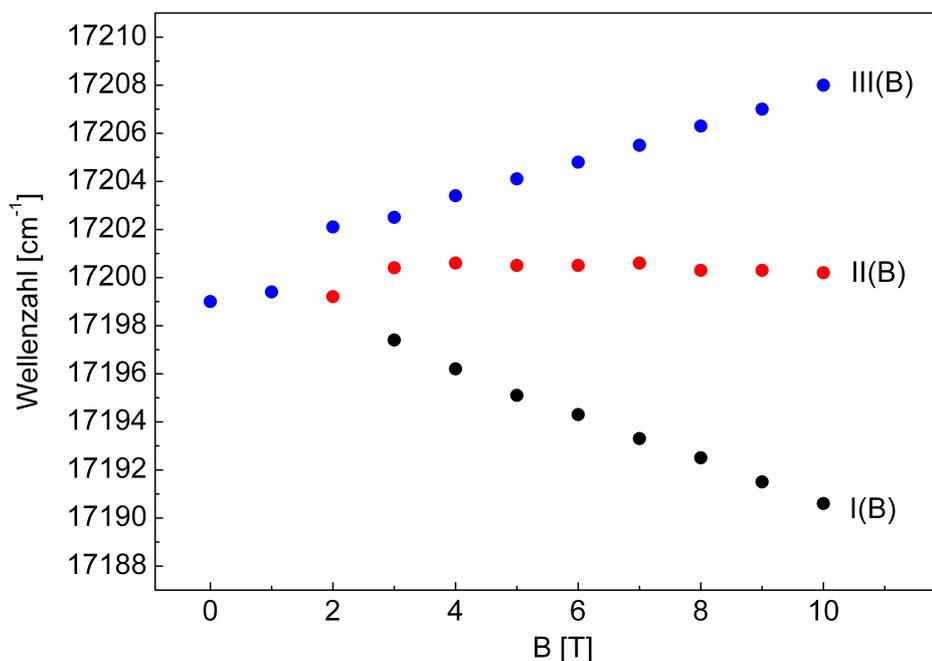


Abbildung 44: Zeeman-Aufspaltung der Triplett-Unterniveaus der Einbaulage A von $[\text{Pt}(\text{L1})(\text{acac})]$ in n -Oktan ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$) in Abhängigkeit von der magnetischen Flussdichte B . Die energetischen Lagen der Ursprünge wurden den Anregungsspektren entnommen.

Betrachtet man die Linien in den Anregungsspektren bei großen magnetischen Flussdichten, so beobachtet man auch bei diesem Komplex eine Asymmetrie der Linien.

Die Linien aller drei Magnetfeld gestörten Ursprünge zeigen bei $B = 10$ T eine Schulter auf ihrer niederenergetischen Seite. Erklärt werden kann dies auch hier wieder, entsprechend dem Komplex $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$, mit der Polykristallinität der n -Oktan Shpol'skii-Matrix. Deshalb sei an dieser Stelle auf Kapitel 6.1.6 verwiesen.

Neben den Auswirkungen eines äußeren homogenen Magnetfeldes auf die elektronischen Ursprünge wurden in dieser Arbeit auch dessen Auswirkungen auf die Schwingungssatellitenstruktur des Komplexes untersucht. In Abbildung 45 ist das hochaufgelöste Emissionsspektrum der Einbaulage A des Komplexes $[\text{Pt}(\text{L1})(\text{acac})]$ in n -Oktan bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K wiedergegeben. Die Anregung erfolgte selektiv in den elektronischen Ursprung III_B bei 17208 cm^{-1} .

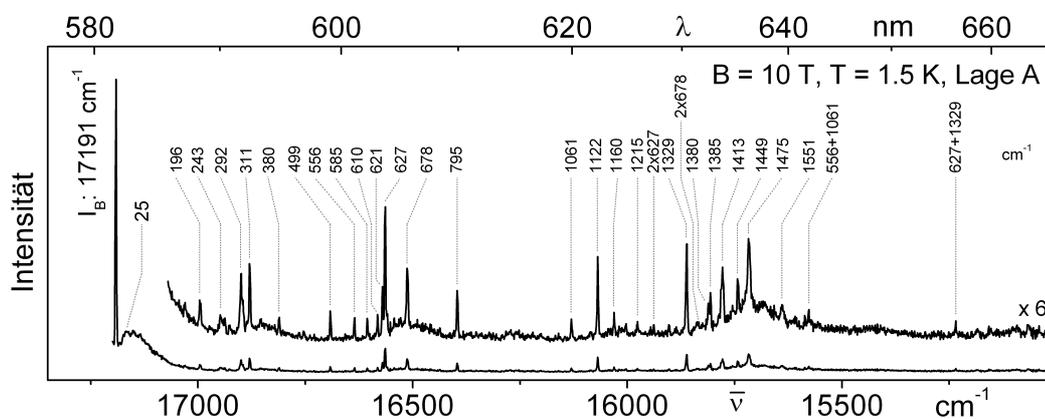


Abbildung 45: Hochaufgelöstes Emissionsspektrum der Einbaulage A von $[\text{Pt}(\text{L1})(\text{acac})]$ in n -Oktan ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K. Die Anregung erfolgte bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 17208\text{ cm}^{-1}$ (Triplet-Unterniveau III_B). Die energetischen Lagen der Schwingungssatelliten sind relativ zur elektronischen 0-0-Linie bei 17191 cm^{-1} angegeben.

Bei $B = 10$ und $T = 1.5$ K liegt nahezu die gesamte Emissionsintensität im Übergang $I_B \rightarrow 0$. Die relativen Abstände der mit dem Übergang $I_B \rightarrow 0$ auftretenden Vibrationssatelliten entsprechen im Rahmen der Messgenauigkeit denen im 1.2 K-Emissionsspektrum bei $B = 0$ T (vgl. Abbildung 42). Wie auch im Emissionsspektrum bei $B = 0$ T und $T = 1.2$ K findet man bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K eine Reihe von Metall-Ligand- sowie Intra-Ligand-Schwingungssatelliten. Sämtliche Schwingungsmoden, die bei $B = 0$ T und $T = 1.2$ K auftreten, findet man auch im Emissionsspektrum bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K wieder. Darüber hinaus treten im 10 T-Emissionsspektrum

noch weitere Vibrationssatelliten auf, die bei $B = 0$ T nicht identifiziert werden können. Ein Grund dafür könnte in der unterschiedlichen Anregung beider Spektren liegen. Das Emissionsspektrum bei $B = 0$ T und $T = 1.2$ K wurde in den Vibrationssatelliten bei $17199\text{ cm}^{-1} + 597\text{ cm}^{-1}$ angeregt, das Spektrum bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K in den wesentlich stärker absorbierenden Triplet-Ursprung III_B bei 17208 cm^{-1} . Durch die Anregung in den Ursprung III_B verbessert sich das Signal-Rausch-Verhältnis des registrierten Emissionsspektrums stark und wenig intensive Vibrationssatelliten, die bei einer Anregung in einen Vibrationssatelliten aufgrund des schlechteren Signal-Rausch-Verhältnisses nicht mehr zweifelsfrei detektiert werden können, unterscheiden sich im Emissionsspektrum eindeutig vom Rauschen und können somit nachgewiesen werden (wie z.B. die Vibrationssatelliten $\text{I}_B - 2 \times 627\text{ cm}^{-1}$, $\text{I}_B - 2 \times 678\text{ cm}^{-1}$, $\text{I}_B - 556\text{ cm}^{-1} - 1061\text{ cm}^{-1}$ und $\text{I}_B - 627\text{ cm}^{-1} - 1329\text{ cm}^{-1}$).

6.2.5 Abklingverhalten der Emission

Abbildung 46 zeigt die Abklingkurven der Einbaulage A von $[\text{Pt}(\text{L1})(\text{acac})]$ in *n*-Oktan nach UV-Anregung in einen höher liegenden Singulett-Zustand bei verschiedenen Temperaturen ($\lambda_{\text{exc}} = 355\text{ nm}$, $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 28169\text{ cm}^{-1}$ für $1.2\text{ K} \leq T \leq 19\text{ K}$ bzw. $\lambda_{\text{exc}} = 372\text{ nm}$, $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 26882\text{ cm}^{-1}$ für $T = 77\text{ K}$). Die Detektion erfolgte bei den Abklingkurven für $1.2\text{ K} \leq T \leq 19\text{ K}$ auf der elektronischen 0-0-Linie bei 17199 cm^{-1} , bei der Abklingkurve bei $T = 77\text{ K}$ bei 17180 cm^{-1} (582 nm). Bei $T = 1.2\text{ K}$ klingt die Emission triexponentiell ab, mit den aus der Anpassung sich ergebenden Emissionslebensdauerkomponenten von $\tau_I = (103 \pm 5)\text{ }\mu\text{s}$, $\tau_{II} = (27 \pm 3)\text{ }\mu\text{s}$ und $\tau_{III} = (7.6 \pm 1)\text{ }\mu\text{s}$. Die Ursache für dieses Abklingverhalten bei tiefster Temperatur liegt darin, dass die Triplet-Unterniveaus des emittierenden T_1 -Zustands nach UV-Anregung in einen höher liegenden Singulett-Zustand individuell durch sehr schnelle *intersystem crossing* Prozesse besetzt werden [80, 153]. Bei tiefster Temperatur und einer Nullfeldaufspaltung $\leq 1\text{ cm}^{-1}$ befinden sich die drei Triplet-Unterniveaus nicht in einem schnellen thermischen Gleichgewicht, da alle Prozesse der Spin-Gitter-Relaxation zwischen den Unterniveaus sehr langsam ablaufen (vgl. Kapitel 4.2) [79, 80, 108, 125, 154, 155].

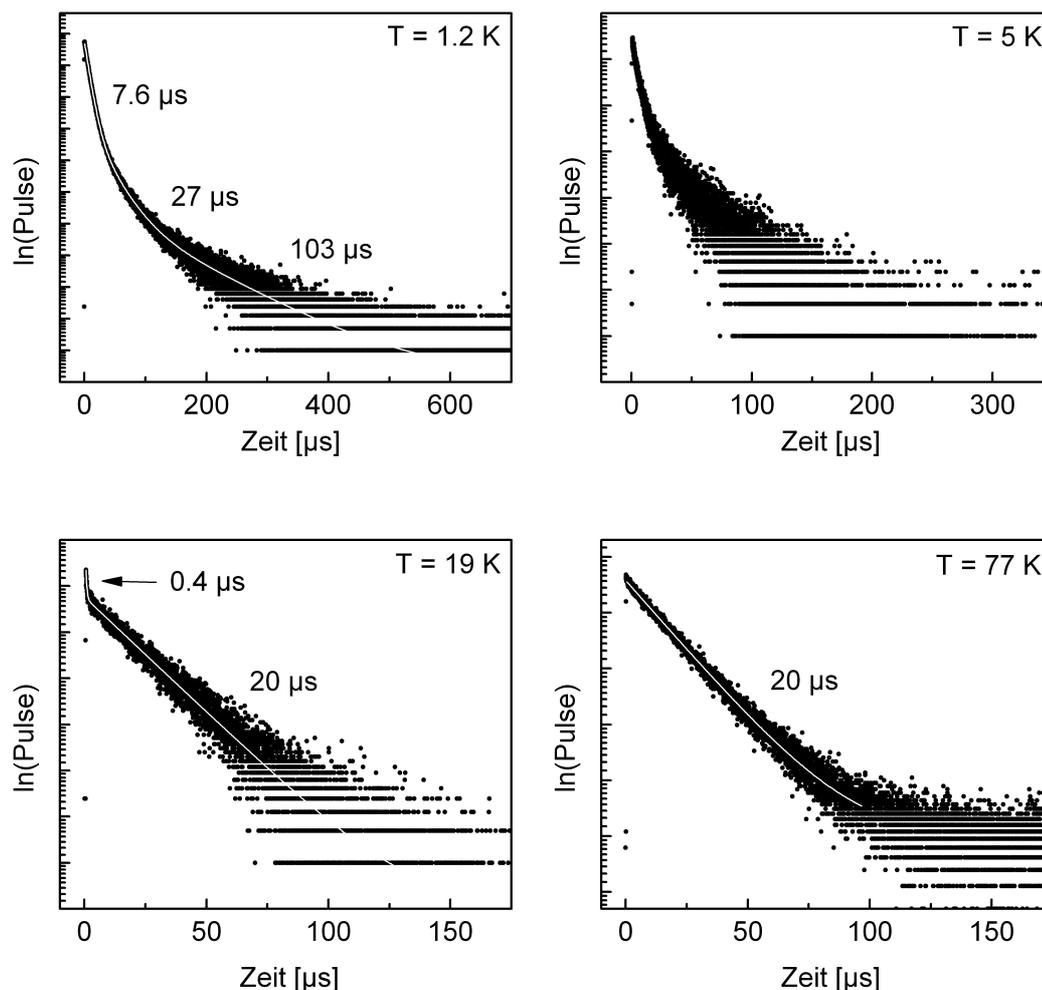


Abbildung 46: Abklingkurven der Einbaulage A des Komplexes $[\text{Pt}(\text{L1})(\text{acac})]$ in *n*-Oktan ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$) bei verschiedenen Temperaturen. Die Anregung erfolgte im UV bei $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$ ($1.2 \text{ K} \leq T \leq 19 \text{ K}$) bzw. bei $\lambda_{\text{exc}} = 372 \text{ nm}$ ($T = 77 \text{ K}$). Die Detektion erfolgte bei den Abklingkurven für $1.2 \text{ K} \leq T \leq 19 \text{ K}$ auf der elektronischen 0-0-Linie bei 17199 cm^{-1} , bei der Abklingkurve bei $T = 77 \text{ K}$ bei 17180 cm^{-1} (583 nm).

Das heißt, die Spin-Gitter-Relaxation zwischen den Triplett-Unterniveaus ist langsam, verglichen mit der Desaktivierung der Triplett-Unterniveaus in den Grundzustand, und die Zustände I, II und III emittieren unabhängig voneinander mit ihren individuellen Emissionslebensdauern. Mit steigender Temperatur ändert sich das Abklingverhalten aufgrund zunehmender Spin-Gitter-Relaxationsraten zwischen den Triplett-Unterniveaus deutlich. Ab $T \geq 50 \text{ K}$ ist eine vollständige Thermalisierung erreicht, und die Emission klingt monoexponentiell mit einer Zeitkonstanten von $\tau_{\text{av}} = 20 \mu\text{s}$

(gemessen bei $T = 52$ K) ab (vgl. Abbildung 46). Auch bei einer weiteren Temperaturerhöhung ändert sich dieser Wert nicht mehr (vgl. Abklingkurve bei $T = 77$ K). Er entspricht dabei gut dem erwarteten Wert der mittleren Lebensdauer aus den drei individuellen Emissionslebensdauerkomponenten bei $T = 1.2$ K, der für Komplexe mit Nullfeldaufspaltungen ≤ 1 cm⁻¹ nach folgender Gleichung berechnet werden kann [79, 114, 151, 153]:

$$\tau_{\text{av}} = 3(\tau_{\text{I}}^{-1} + \tau_{\text{II}}^{-1} + \tau_{\text{III}}^{-1})^{-1} \quad (51)$$

Mit Gleichung (51) und $\tau_{\text{I}} = 103$ μs , $\tau_{\text{II}} = 27$ μs und $\tau_{\text{III}} = 7.6$ μs ergibt sich $\tau_{\text{av}} = 17$ μs .

Der relevante Prozess der Spin-Gitter-Relaxation, der bei einer Erhöhung der Temperatur zum Tragen kommt, ist der Raman-Prozess [79, 125, 155, 156]. Der direkte Prozess der Spin-Gitter-Relaxation spielt bei dem hier untersuchten Komplex keine Rolle, da die energetische Aufspaltung der Triplett-Unterniveaus zu klein ist. Der Orbach-Prozess kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da kein anderer energetisch höher liegender elektronischer Zustand thermisch zugänglich ist [79, 108, 125, 155].

Das Anlegen eines äußeren homogenen Magnetfelds beeinflusst das Abklingverhalten des T₁-Zustands stark. In Abbildung 47 sind die Abklingkurven der Einbaulage A bei $B = 0$ T und $T = 1.2$ K sowie bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K abgebildet. Die Anregung bei $B = 0$ T und $T = 1.2$ K erfolgte im UV bei $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm in einen höher liegenden Singulett-Zustand, die Detektion auf der elektronischen 0-0-Linie bei 17199 cm⁻¹. Bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K wurde bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 17208$ cm⁻¹ (Triplett-Unterniveau III_B) angeregt und die Detektion erfolgte auf dem Vibrationssatelliten I_B - 627 cm⁻¹. Wie aus Abbildung 47 hervorgeht, nimmt mit zunehmendem B -Feld die Emissionslebensdauer des Zustands I von $\tau_{\text{I}} = 103$ μs ($B = 0$ T, $T = 1.2$ K) auf $\tau_{\text{I(B)}} = 21.5$ μs ($B = 10$ T, $T = 1.5$ K) ab. Dieses Verhalten ist eine Folge der B -Feld induzierten Mischung der Wellenfunktion des Zustands I mit den Wellenfunktionen der kürzerlebigen Zustände II und III. Darüber hinaus wird das Abklingen bei hohen B -Feldern monoexponentiell. Das äußere B -Feld führt zu einer energetischen Aufspaltung der Triplett-Unterniveaus, und der dadurch an Bedeutung gewinnende direkte Prozess der Spin-Gitter-Relaxation bewirkt eine sich nun sehr schnell einstellende Thermalisierung des Systems [108, 125, 155].

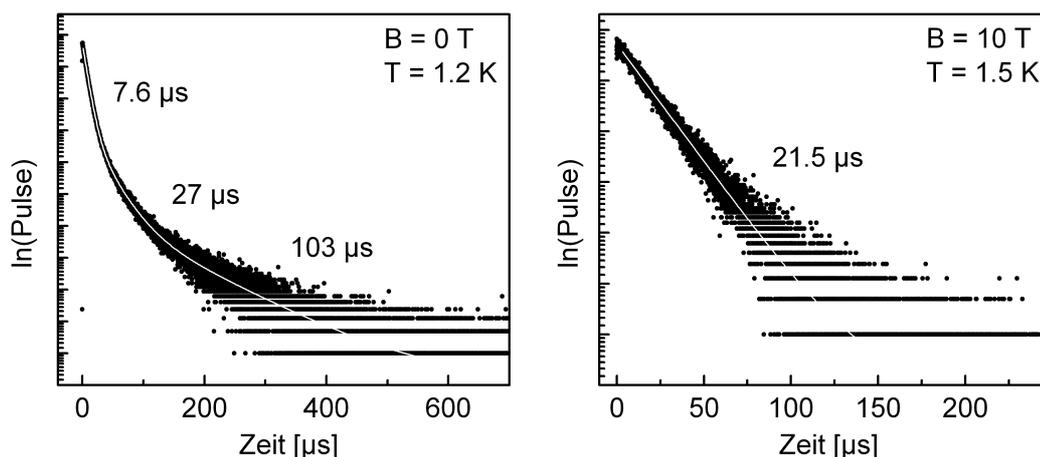


Abbildung 47: Abklingkurven der Lage A von [Pt(L1)(acac)] in *n*-Oktan ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) bei $B = 0$ T und $T = 1.2$ K und bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K. Die Anregung der linken Abklingkurve erfolgte im UV bei $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm, die Detektion auf der elektronischen 0-0-Linie bei 17199 cm^{-1} . Die Abklingkurve bei $B = 10$ T wurde bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 17208$ cm^{-1} (Triplet-Unterniveau III_B) angeregt und die Detektion erfolgte auf dem Vibrationssatelliten I_B - 627 cm^{-1} .

6.2.6 Energieniveauschema

In Abbildung 48 ist das Energieniveauschema der Einbaulage A des Komplexes [Pt(L1)(acac)] in *n*-Oktan, das sich aus den spektroskopischen Untersuchungen ergibt, abgebildet. Auf der linken Seite in Abbildung 48 ist die Situation bei $B = 0$ T wiedergegeben. Der elektronische 0-0-Übergang ($T_1 \leftrightarrow S_0$) liegt bei 17199 cm^{-1} . Die Nullfeldaufspaltung des emittierenden Triplet-Zustands T_1 ist $\Delta E_{\text{III,I}} \leq 1$ cm^{-1} und konnte mit den in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Mitteln nicht spektral aufgelöst werden. Die Emissionslebensdauern der drei Triplet-Unterniveaus konnten bei $T = 1.2$ K zu $\tau_{\text{I}} = 103$ μs , $\tau_{\text{II}} = 27$ μs und $\tau_{\text{III}} = 7.6$ μs bestimmt werden. Neben der 0-0-Linie bei 17199 cm^{-1} findet man im Anregungs- sowie im Emissionsspektrum eine Reihe von Vibrationssatelliten unterschiedlicher Energie.

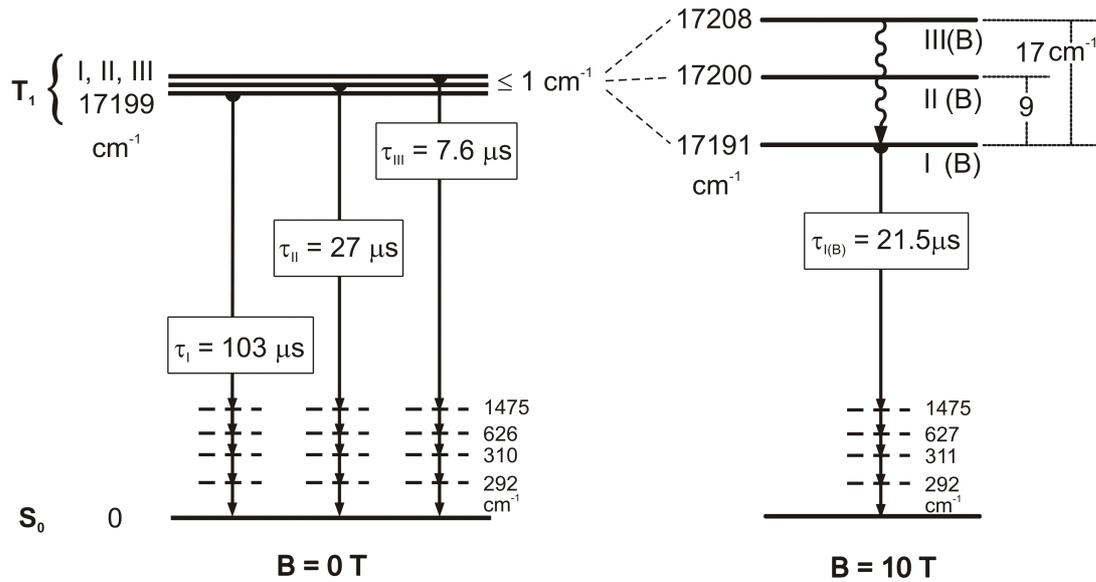


Abbildung 48: Energieniveauschema der Einbaulage A von $[\text{Pt}(\text{L1})(\text{acac})]$ in n -Oktan ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) ohne den Einfluss eines äußeren homogenen Magnetfeldes (linke Seite) und bei einer magnetischen Flussdichte von $B = 10$ T (rechte Seite).

Die rechte Seite in Abbildung 48 fasst die Emissionseigenschaften der Einbaulage A von $[\text{Pt}(\text{L1})(\text{acac})]$ in n -Oktan bei $B = 10$ T zusammen. Das äußere homogene Magnetfeld führt zu einer Zeeman-Aufspaltung der drei Triplet-Unterniveaus. Bei $B = 10$ T beträgt die Zeeman-Aufspaltung zwischen den Zuständen II_B und I_B $\Delta E_{\text{II}(B),\text{I}(B)} = 9$ cm^{-1} , die Gesamtaufspaltung $\Delta E_{\text{III}(B),\text{I}(B)} = 17$ cm^{-1} . Bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K erfolgt nahezu die gesamte Emission aus dem Zustand I_B mit einer stark verkürzten Abklingdauer von $\tau_{\text{I}(B)} = 21.5$ μs . Sämtliche Schwingungssatelliten, die bei $B = 0$ T und $T = 1.2$ K auftreten, findet man auch im Emissionsspektrum bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K wieder (leichte Abweichungen der energetischen Lagen der Schwingungssatelliten liegen im Rahmen der Messgenauigkeit). Darüber hinaus treten im 10 T-Emissionsspektrum noch weitere Vibrationssatelliten auf, die bei $B = 0$ T nicht zweifelsfrei vom Rauschen unterschieden werden können.

Über die Größe der Nullfeldaufspaltung, die aus den spektroskopischen Untersuchungen hervorgeht, kann der emittierende T_1 -Zustand der Einbaulage A des Komplexes $[\text{Pt}(\text{L1})(\text{acac})]$ in n -Oktan als überwiegend ${}^3\text{LC}$ mit nur sehr geringen ${}^{1,3}\text{MLCT}$ -Beimischungen klassifiziert werden [41].

6.3 Untersuchungen an [Pt(L2)(acac)]

6.3.1 Photophysik bei Raumtemperatur und bei 77 K

Abbildung 49 zeigt das Absorptions- sowie Emissionsspektrum des Komplexes [Pt(L2)(acac)] in *n*-Oktan bei $T = 300$ K. Die Untersuchungen bei Raumtemperatur sowie bei 77 K sollen als spektroskopische Einführung dienen und lassen bereits erste Aussagen über die Natur des emittierenden Triplett-Zustands T_1 zu. Das Absorptionsspektrum ist auch bei diesem Komplex dem bereits vorgestellten Absorptionsspektrum des Komplexes [Pt(thpy)(acac)] sehr ähnlich (vergleiche Abbildung 21), und die Zuordnung der Absorptionsbanden orientiert sich wieder an der von Brooks et al. gegebenen Klassifizierung [37]. Die intensiven Banden bei Wellenlängen kleiner ≈ 360 nm (27780 cm^{-1}) können überwiegend Absorptionen aus dem S_0 -Grundzustand in ^1LC ($^1\pi\pi^*$)-Zustände des cyclometallisierenden Liganden zugeordnet werden. Absorptionsmaxima in diesem Bereich findet man beispielsweise bei 261 nm (38310 cm^{-1}), 312 nm (32050 cm^{-1}) und 345 nm (28990 cm^{-1}). Bei den Absorptionsbanden zwischen ≈ 365 nm und ≈ 480 nm (27400 cm^{-1} - 20830 cm^{-1}) handelt es sich vorwiegend um Übergänge aus dem Grundzustand in angeregte $^1\text{MLCT}$ ($^1d\pi^*$)-Zustände. Maxima in diesem Bereich finden sich bei 381 nm (26250 cm^{-1}), 435 nm (22990 cm^{-1}) und 460 nm (21740 cm^{-1}). Sehr schwache Absorption wie bei den Komplexen [Pt(thpy)(acac)] und [Pt(L1)(acac)], welche Absorptionen in den energetisch tiefstliegenden Triplett-Zustand T_1 zugeordnet werden können, konnten bei dem hier untersuchten Komplex im Absorptionsspektrum nicht gefunden werden. Mögliche Ursachen dafür könnten zum einen die sehr geringe Konzentration des Komplexes in der untersuchten Lösung oder zum anderen die wahrscheinlich sehr kleinen ϵ -Werte dieser Übergänge sein. Das Raumtemperatur-Emissionsspektrum des Komplexes [Pt(L2)(acac)] zeigt bereits eine gewisse Strukturierung mit dem Emissionsmaximum bei 621 nm (16100 cm^{-1}). Die Bande des Emissionsmaximums kann dem homogen verbreiterten elektronischen Ursprung des T_1 -Zustands zugeordnet werden (für eine Begründung sei auf die Spektren bei $T = 77$ K verwiesen). Neben dem

Emissionsmaximum findet man zwei weitere Maxima sowie eine Schulter bei 649 nm (15410 cm^{-1}), 680 nm (14710 cm^{-1}) und 755 nm (13245 cm^{-1}). Sie stellen überlappende Schwingungssatelliten beziehungsweise Kombinationen und/oder Progressionen von Schwingungssatelliten dar.

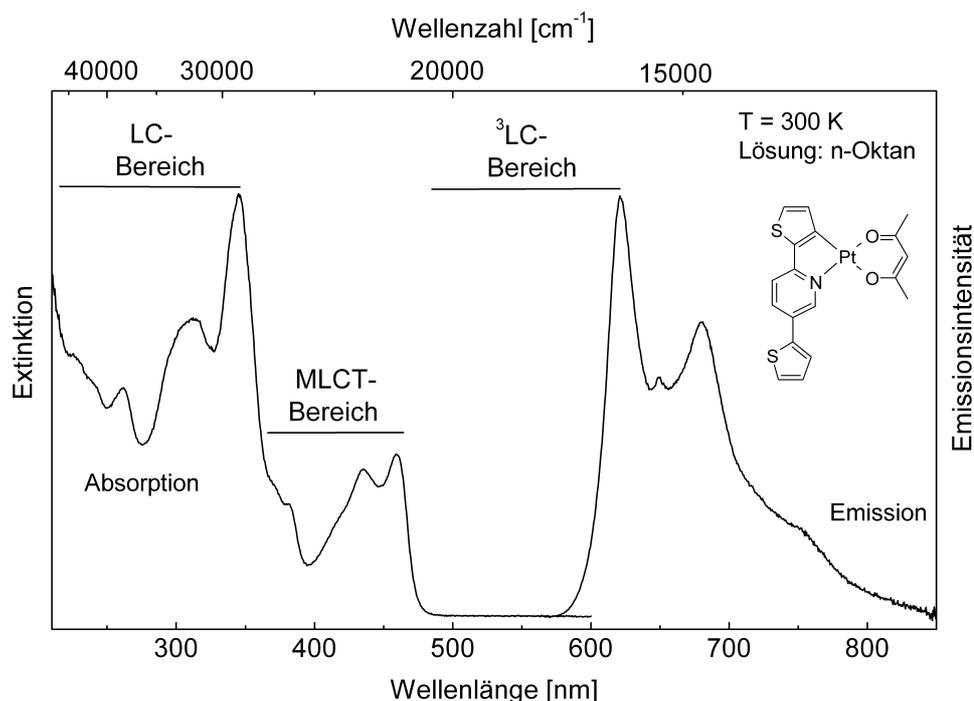


Abbildung 49: Absorptions- und Emissionsspektrum von [Pt(L2)(acac)] in *n*-Oktan bei $T = 300\text{ K}$ ($c \approx 10^{-5}\text{ mol/L}$). Die Anregung des Emissionsspektrums erfolgte bei $\lambda_{\text{exc}} = 460\text{ nm}$. Die Zuordnung der Banden zu LC- und MLCT-Zuständen/Übergängen dient nur als grober Anhaltspunkt, da LC- und MLCT-Zustände miteinander mischen können.

Beim Kühlen der *n*-Oktan-Lösung auf $T = 77\text{ K}$ tritt wahrscheinlich aufgrund einer bei 77 K geringeren homogenen Verbreiterung eine deutliche Verschmälerung der Banden sowohl im Anregungs- als auch im Emissionsspektrum auf (siehe Abbildung 50) [41]. Im Anregungsspektrum treten neben den bereits aus dem Absorptionsspektrum bekannten Banden nun auch wenig intensive Absorptionen im Bereich zwischen $\approx 500\text{ nm}$ und $\approx 630\text{ nm}$ ($20000\text{ cm}^{-1} - 15870\text{ cm}^{-1}$) auf, die Absorptionen in den T_1 -Zustand darstellen. Die niederenergetischste dieser Banden bei 617 nm (16210 cm^{-1}) überlappt dabei deutlich mit der Bande höchster Energie des Emissionsspektrums, die bei 618 nm

(16180 cm^{-1}) liegt. Aufgrund des spektralen Überlapps können diese beiden Banden dem rein elektronischen Übergang $S_0 \leftrightarrow T_1$ zugeordnet werden.

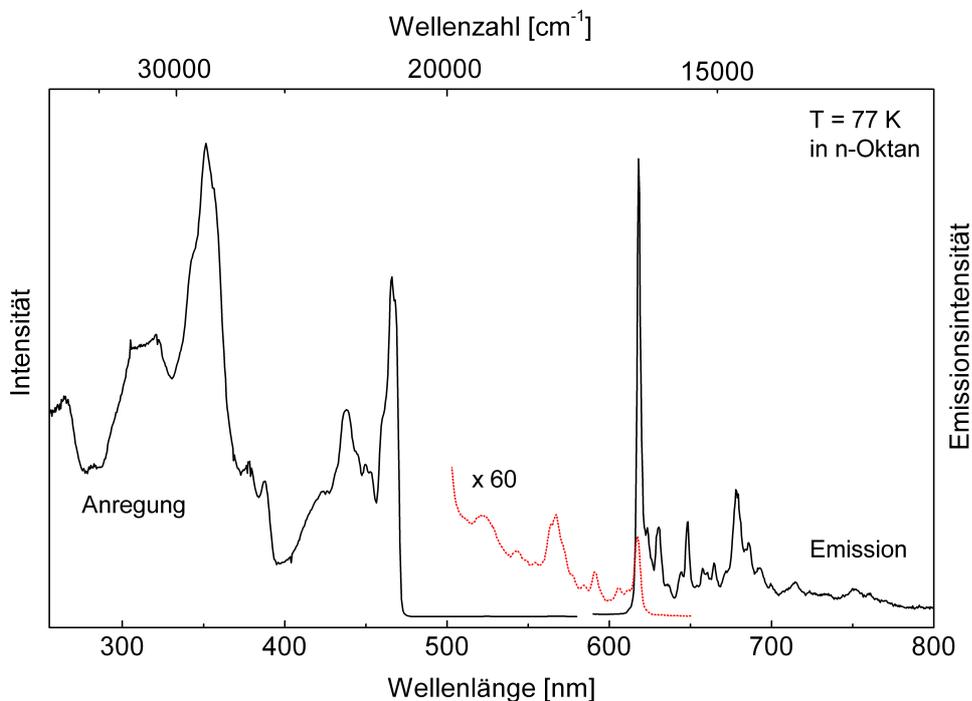


Abbildung 50: Anregungs- und Emissionsspektrum von $[\text{Pt}(\text{L2})(\text{acac})]$ in n -Oktan bei $T = 77\text{ K}$ ($c \approx 10^{-5}\text{ mol/L}$). Die Detektion des Anregungsspektrums erfolgte bei $\lambda_{\text{det}} = 618\text{ nm}$ bzw. $\lambda_{\text{det}} = 680\text{ nm}$ (gepunktetes Anregungsspektrum), die Anregung des Emissionsspektrum bei $\lambda_{\text{exc}} = 468\text{ nm}$. Die gepunktete Linie zeigt das Anregungsspektrum im Bereich der energetisch tiefstliegenden angeregten Zustände. Das Anregungsspektrum, das bei $\lambda_{\text{det}} = 680\text{ nm}$ detektiert wurde, ist nicht intensitätskorrigiert bezüglich der Anregungslichtquelle.

Die höherenergetischen Absorptionsbanden im Anregungsspektrum bezogen auf den $S_0 \rightarrow T_1$ Übergang stellen überlappende Schwingungssatelliten sowie Kombinationen und/oder Progressionen von Schwingungssatelliten zum rein elektronischen Übergang dar. Beispielsweise weisen sie energetische Abstände relativ zur Bande des rein elektronischen Übergangs von $\approx 300\text{ cm}^{-1}$, $\approx 710\text{ cm}^{-1}$, $\approx 1430\text{ cm}^{-1}$, $\approx 2210\text{ cm}^{-1}$ und $\approx 2950\text{ cm}^{-1}$ auf. Das 77 K -Emissionsspektrum besteht aus einer Reihe von Banden mit Halbwertsbreiten von $\approx 80\text{ cm}^{-1}$ und die Stokes-Verschiebung der 0-0-Linie bei 618 nm (16180 cm^{-1}) beträgt $\approx 30\text{ cm}^{-1}$. Auf der niederenergetischen Seite der Bande des

elektronischen Ursprungs findet man Schwingungssatelliten im Abstand von beispielsweise 307 cm^{-1} , 748 cm^{-1} , 1431 cm^{-1} , 2194 cm^{-1} und 2864 cm^{-1} ($2 \times 1431\text{ cm}^{-1}$). Bezüglich weiterer Einzelheiten zur Schwingungssatellitenstruktur des Komplexes sei auf Kapitel 6.3.3 verwiesen.

Bei Raumtemperatur zeigt der Komplex $[\text{Pt}(\text{L}2)(\text{acac})]$ eine schwache Emission. Die Emissionsquantenausbeute in entgaster *n*-Oktan-Lösung beträgt $\phi_{\text{PL}} = 0.05$, in entgastem Dichlormethan $\phi_{\text{PL}} = 0.04$ und in N_2 -gespültem PMMA beläuft sich die Quantenausbeute auf $\phi_{\text{PL}} = 0.1$. Die Emissionslebensdauer in entgastem *n*-Oktan wurde zu $\tau = 7.3\text{ }\mu\text{s}$ bestimmt, in entgastem Dichlormethan zu $\tau = 5.5\text{ }\mu\text{s}$ und in N_2 -gespültem PMMA zu $\tau = 6.0\text{ }\mu\text{s}$. Die Emissionslebensdauer in *n*-Oktan bei $T = 77\text{ K}$ beträgt $\tau = 9.4\text{ }\mu\text{s}$. In Tabelle 10 sind wichtige photophysikalische Daten des Komplexes $[\text{Pt}(\text{L}2)(\text{acac})]$ nochmals zusammengefasst.

Tabelle 10: Zusammenstellung photophysikalischer Daten von $[\text{Pt}(\text{L}2)(\text{acac})]$ in *n*-Oktan, Dichlormethan (DCM) und PMMA. Zur Bestimmung der Emissionslebensdauer wurde die Probe gepulst mit $\lambda_{\text{exc}} = 372\text{ nm}$ angeregt, der Fehler beträgt $\pm 0.5\text{ }\mu\text{s}$.

	<i>n</i> -Oktan 300 K	<i>n</i> -Oktan 77 K	DCM 300 K	PMMA 300 K
λ_{max} [nm]	621	618	622	620
τ [μs]	7.3	9.4	5.5	6.0
ϕ_{PL}	0.05	—	0.04	0.10

Ähnlich den in den Kapiteln 6.1 und 6.2 bereits vorgestellten Komplexen $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ und $[\text{Pt}(\text{L}1)(\text{acac})]$ weisen auch hier wieder die relativ gut aufgelösten Spektren in Kombination mit vergleichsweise langen Lebensdauern bei $T = 300\text{ K}$ und $T = 77\text{ K}$ auf einen emittierenden T_1 -Zustand hin, der überwiegend ^3LC -Charakter besitzt und nur geringe $^1,^3\text{MLCT}$ -Beimischungen aufweist [37, 125]. Ein größerer Anteil an MLCT-Charakter würde auch bei diesem Komplex wegen der dadurch resultierenden stärkeren Elektron-Phonon-Kopplung und einem stärkeren Auftreten niederenergetischer Metall-Ligand-Schwingungen ($\bar{\nu} < 600\text{ cm}^{-1}$) zu deutlich weniger

gut aufgelösten Spektren führen [41, 79, 136]. In den nun folgenden Kapiteln wird diese bereits angedeutete Klassifizierung des emittierenden Triplett-Zustands weiter begründet.

6.3.2 Verschiedene Einbaulagen

Durch das Kühlen einer *n*-Oktan-Lösung des Komplexes [Pt(L2)(acac)] ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) auf cryogene Temperaturen (z.B. $T = 4.2$ K) können hochaufgelöste Anregungs- und Emissionsspektren (Shpol'skii-Matrix-Isolationstechnik) erhalten werden. Abbildung 51 zeigt das Emissionsspektrum bei $T = 77$ K und das UV angeregte Emissionsspektrum bei $T = 4.2$ K. Bei $T = 4.2$ K und unter UV-Anregung erhält man eine Vielzahl von schmalen Linien mit Halbwertsbreiten von ≈ 3 cm^{-1} . Die Untergrundemission ist bei diesem Komplex sehr schwach. Wie mit Hilfe von Abbildung 51 ersichtlich wird, resultiert das Emissionsspektrum nicht aus der Emission einer einzigen Einbaulage wie im Falle von [Pt(thpy)(acac)], sondern stellt eine Überlagerung von mindestens vier intensiven Einbaulagen dar (Lage A - D in Abbildung 51). Die sehr schwache Untergrundemission ist auf inhomogen verteilte [Pt(L2)(acac)]-Moleküle zurück zu führen. Bei den intensiven Linien im höherenergetischen Bereich des Emissionsspektrums handelt es sich um elektronische 0-0-Übergänge ($T_1 \rightarrow S_0$ Übergänge) der verschiedenen Einbaulagen. Diese Zuordnung wird dadurch bekräftigt, dass diese Linien in Anregung und Emission bei gleicher Energie gefunden werden. Die Verteilung der Einbaulagen erstreckt sich über einen Bereich von ≈ 70 cm^{-1} (16210 cm^{-1} - 16140 cm^{-1}). Die weniger intensiven Linien im Emissionsspektrum bei Energien kleiner ≈ 16100 cm^{-1} können Phononen- oder Schwingungssatelliten zugeordnet werden. Die in den folgenden Kapiteln diskutierten lagenselektiven Untersuchungen an [Pt(L2)(acac)] werden mit der in Abbildung 51 mit Lage A bezeichneten Linie bei 16150 cm^{-1} durchgeführt. Sie ist für diese Experimente am besten geeignet, da bei der Anregung dieser Einbaulage in Schwingungsniveaus des angeregten T_1 -Zustands keine der höherenergetischeren Einbaulagen (stark) mit angeregt werden. Darüber hinaus wird bei selektiver Anregung der Einbaulage A der ohnehin schon sehr geringe inhomogene Untergrund noch größtenteils eliminiert [155].

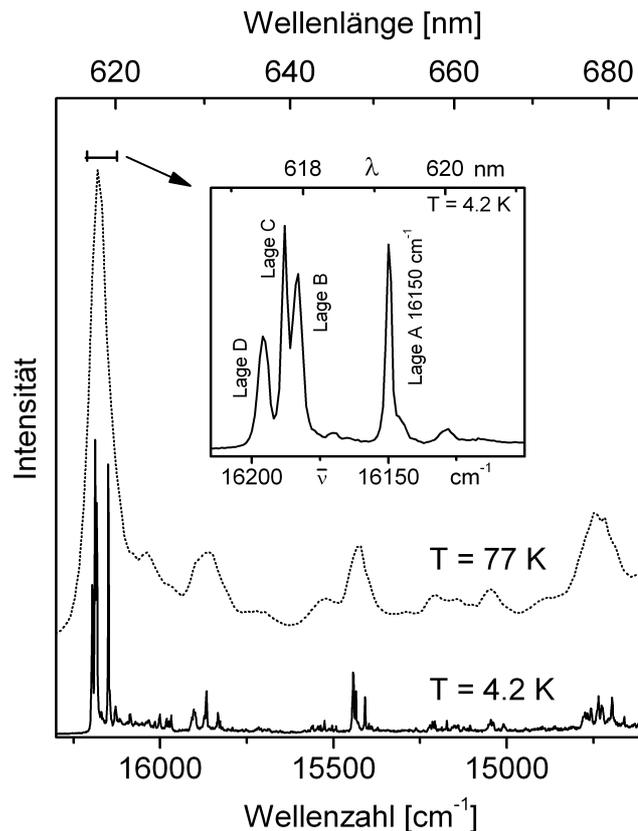


Abbildung 51: Emissionsspektren von [Pt(L2)(acac)] in *n*-Oktan ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) bei $T = 77$ K und $T = 4.2$ K. Das Spektrum bei $T = 77$ K wurde bei $\lambda_{\text{exc}} = 468$ nm angeregt, das Spektrum bei $T = 4.2$ K bei $\lambda_{\text{exc}} = 375$ nm. Der Bereich der elektronischen 0-0-Übergänge bei $T = 4.2$ K ist vergrößert dargestellt. Dominierende 0-0-Übergänge findet man bei 16150 cm⁻¹ (Lage A), 16183 cm⁻¹ (Lage B), 16188 cm⁻¹ (Lage C) und 16196 cm⁻¹ (Lage D). Die Intensitäten der Spektren sind nicht vergleichbar.

6.3.3 Lagenselektives Gesamtemissions- und Anregungsspektrum

Abbildung 52 zeigt das hochaufgelöste Emissions- und Anregungsspektrum der Einbaulage A von [Pt(L2)(acac)] in *n*-Oktan bei $T = 1.2$ K. Im selektiv angeregten Emissionsspektrum findet man die intensivste Linie bei 16150 cm⁻¹. Sie tritt resonant in Emission und Anregung auf und stellt außerdem die Linie höchster Energie im Emissionsspektrum und niedrigster Energie im Anregungsspektrum dar. Aus diesem Grund kann diese Linie dem rein elektronischen 0-0-Übergang zwischen dem T₁-

Zustand und dem S_0 -Grundzustand zugeordnet werden. Der elektronische Übergang bei 16150 cm^{-1} zeigt bei $T = 1.2\text{ K}$ keine Stokes-Verschiebung, und die Halbwertsbreite der Linie beträgt $\approx 2\text{ cm}^{-1}$ (in Emission).

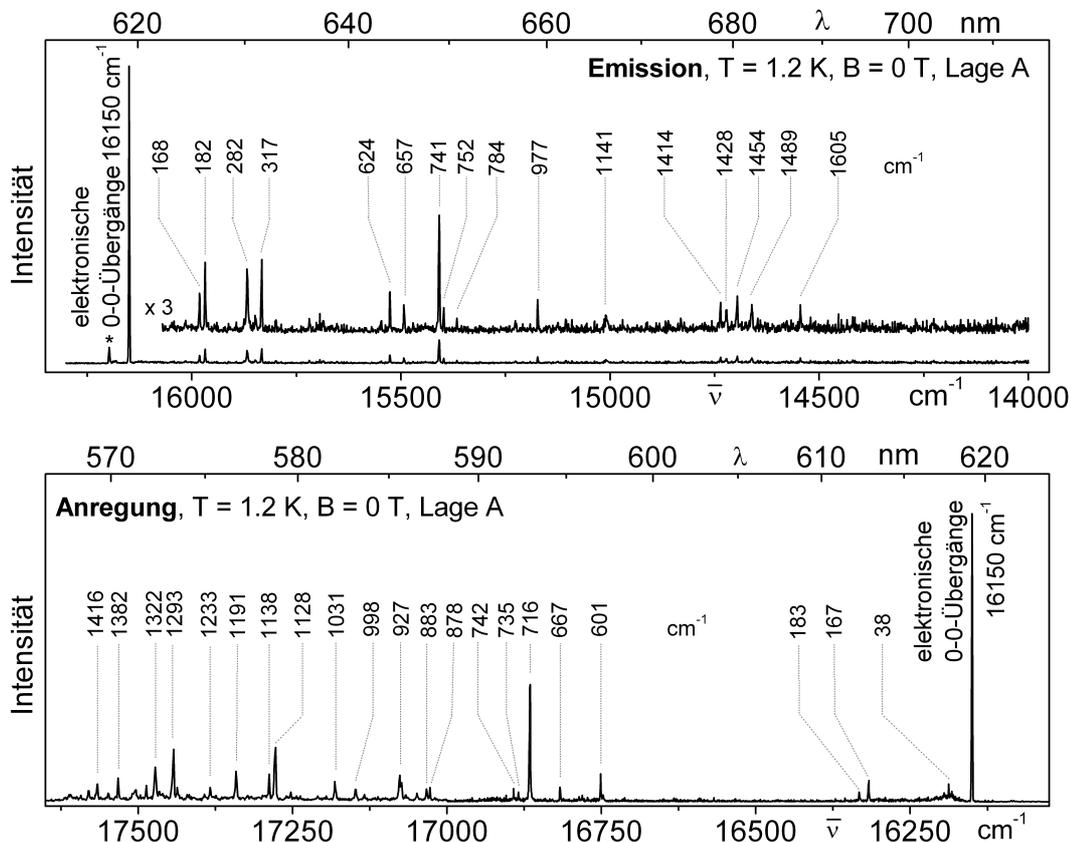


Abbildung 52: Hochauflöstes Emissions- und Anregungsspektrum der Einbaulage A von $[\text{Pt}(\text{L2})(\text{acac})]$ in *n*-Oktan ($c \approx 10^{-5}\text{ mol/L}$) bei $T = 1.2\text{ K}$. Das Emissionsspektrum (oben) wurde selektiv bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 16866\text{ cm}^{-1}$ ($16150\text{ cm}^{-1} + 716\text{ cm}^{-1}$, Schwingungssatellit) angeregt. Die Detektion des Anregungsspektrums (unten) erfolgte bei $\bar{\nu}_{\text{det}} = 15409\text{ cm}^{-1}$ ($16150\text{ cm}^{-1} - 741\text{ cm}^{-1}$, Schwingungssatellit). In beiden Spektren sind die energetischen Lagen der Schwingungssatelliten relativ zur elektronischen 0-0-Linie bei 16150 cm^{-1} angegeben. Fremdlagen sind mit einem Stern gekennzeichnet. Das Anregungsspektrum ist nicht intensitätskorrigiert bezüglich der Charakteristik der Laserfarbstoffe (Laserfarbstoffe: Rhodamin 101, Sulforhodamin B, Mischung aus Rhodamin B und Rhodamin 6G).

Weitere elektronische 0-0-Übergänge derselben Einbaulage können nicht beobachtet werden. Dies weist darauf hin, dass die elektronischen Übergänge von bzw. zu den drei Triplett-Unterniveaus I, II, und III des emittierenden Triplett-Zustands T_1 innerhalb der auflösbaren Halbwertsbreite der Linie bei 16150 cm^{-1} bis etwa 2 cm^{-1} liegen. Neben der elektronischen 0-0-Linie findet man im Emissionsspektrum zusätzliche, deutlich weniger intensive Linien, die zu Übergängen gehören, an denen Schwingungsmoden des Grundzustands beteiligt sind (siehe Abbildung 52). Schwingungssatelliten bis $\approx 100\text{ cm}^{-1}$ rotverschoben zur elektronischen 0-0-Linie stellen lokale Phononen dar (z.B. niederenergetische Vibrationen des Komplexes in seinem Matrixkäfig) [137], Schwingungssatelliten bis $\approx 600\text{ cm}^{-1}$ rotverschoben zur elektronischen 0-0-Linie Metall-Ligand (ML)-Schwingungen und Vibrationssatelliten mit Energien größer $\approx 600\text{ cm}^{-1}$ rotverschoben zur elektronischen 0-0-Linie können Intra-Ligand (IL)-Schwingungen zugeordnet werden [79]. Zu keinem der Vibrationssatelliten des Emissionsspektrums konnten, neben dem 0-1-Übergang, weitere Progressionsglieder gefunden werden. Die Schwingungssatellitenstruktur des Anregungsspektrums kann auf die Beteiligung von Schwingungsmoden des angeregten Triplett-Zustands T_1 zurückgeführt werden. Die Klassifizierung der Schwingungssatelliten entspricht dabei derjenigen, die bereits für das Emissionsspektrum gegeben wurde. Auch im Anregungsspektrum konnten neben den 0-1-Übergängen keine weiteren Progressionsglieder der jeweiligen Vibrationssatelliten gefunden werden.

Ein Vergleich von Emissions- und Anregungsspektrum zeigt, dass beide Spektren nicht ausgeprägt zueinander spiegelsymmetrisch sind. Eine Korrelation von Schwingungssatelliten aus dem Emissionsspektrum mit Schwingungssatelliten des Anregungsspektrums ist nur für einige Moden möglich: 168 cm^{-1} (für den Grundzustand S_0) und 167 cm^{-1} (für den angeregten Triplett-Zustand T_1), $182\text{ cm}^{-1} / 183\text{ cm}^{-1}$, $624\text{ cm}^{-1} / 601\text{ cm}^{-1}$, $657\text{ cm}^{-1} / 667\text{ cm}^{-1}$, $741\text{ cm}^{-1} / 716\text{ cm}^{-1}$, $752\text{ cm}^{-1} / 742\text{ cm}^{-1}$, $1141\text{ cm}^{-1} / 1138\text{ cm}^{-1}$ und $1414\text{ cm}^{-1} / 1416\text{ cm}^{-1}$. Wie für einen hauptsächlich ^3LC -Übergang erwartet wird, zeigt der größte Teil der Moden des angeregten Zustands eine Verschiebung zu niedrigerer Energie. Vergleichende Aussagen über die Intensitätsmuster von Emissions- und Anregungsspektrum können aufgrund der fehlenden Intensitätskorrektur des Anregungsspektrums nicht gemacht werden.

6.3.4 Messungen unter Magnetfeld

Um die Existenz der drei sehr eng beieinander liegenden Triplet-Unterniveaus ($\leq 1 \text{ cm}^{-1}$) zu zeigen, wurden Anregungsspektren bei verschiedenen magnetischen Flussdichten aufgenommen.

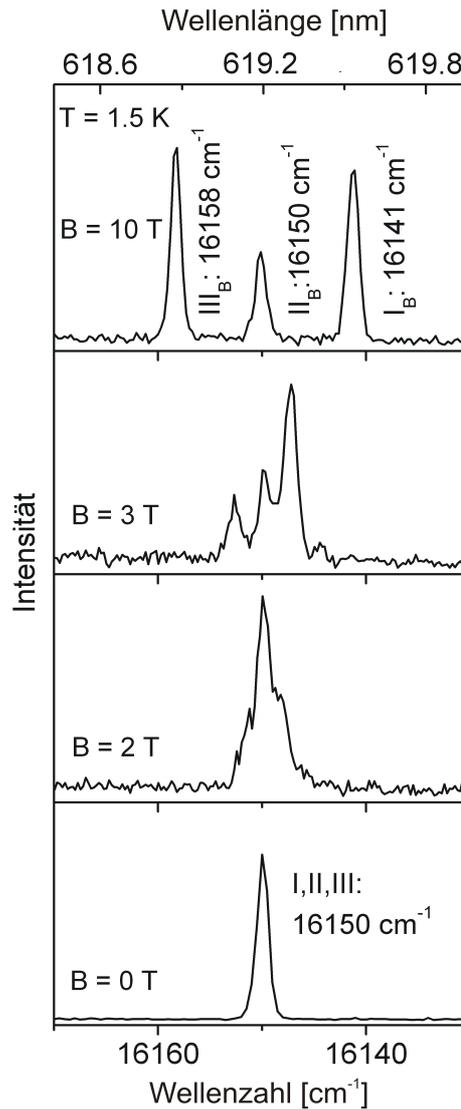


Abbildung 53: Anregungsspektren im Ursprungsbereich der Einbaulage A des Komplexes [Pt(L2)(acac)] in *n*-Oktan ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$) bei $0 \text{ T} \leq B \leq 10 \text{ T}$ und $T = 1.5 \text{ K}$. Die Detektion der Anregungsspektren erfolgte auf dem Vibrationssatelliten bei 741 cm^{-1} bzw. auf der rotverschobenen Linie. Die Intensitäten der Spektren sind nicht vergleichbar.

Abbildung 53 zeigt die Anregungsspektren im Ursprungsbereich der Einbaulage A des Komplexes [Pt(L2)(acac)] bei $T = 1.5$ K und verschiedenen magnetischen Flussdichten. Die Anregungsspektren wurden dabei auf dem Vibrationssatelliten bei 741 cm^{-1} bzw. auf der unter Anwendung von hohen magnetischen Feldern entsprechenden rotverschobenen Linie detektiert. Durch das Mischen der Wellenfunktionen der drei Triplet-Unterniveaus, das durch das äußere Magnetfeld induziert wird, spaltet die 0-0-Linie bei 16150 cm^{-1} ($S_0 \rightarrow T_1$ Übergang) mit zunehmender magnetischer Flussdichte in drei Zeeman-Linien auf [147]. Eine Zeeman-Aufspaltung in drei Linien ist bereits bei $B = 3$ T eindeutig zu erkennen und nimmt mit steigendem B -Feld weiter zu. Bei $B = 10$ T zeigt der Ursprung II_B keine energetische Verschiebung, Ursprung I_B wird um 9 cm^{-1} auf 16141 cm^{-1} rotverschoben und Ursprung III_B um 8 cm^{-1} auf 16158 cm^{-1} blauverschoben. Bei $B = 10$ T beträgt die Aufspaltung $\Delta E_{\text{II(B),I(B)}} = 9\text{ cm}^{-1}$ bzw. die Gesamtaufspaltung $\Delta E_{\text{III(B),I(B)}} = 17\text{ cm}^{-1}$.

Die Abhängigkeit der Zeeman-Aufspaltung von der magnetischen Flussdichte ist in Abbildung 54 zusammengefasst.

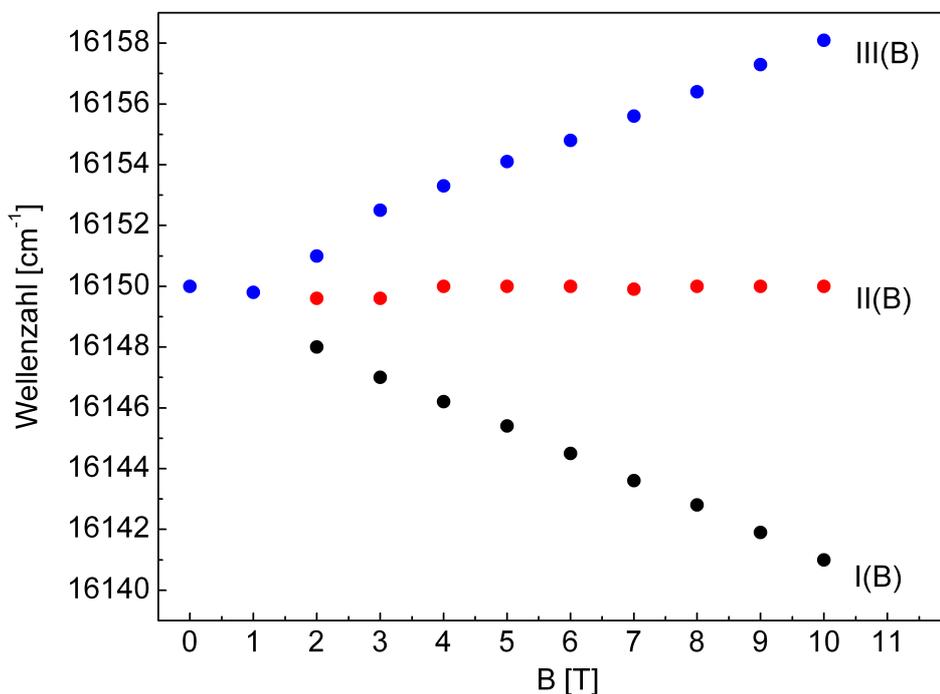


Abbildung 54: Zeeman-Aufspaltung der Triplet-Unterniveaus der Einbaulage A von [Pt(L2)(acac)] in n -Oktan ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) in Abhängigkeit von der magnetischen Flussdichte B . Die energetischen Lagen der Ursprünge wurden den Anregungsspektren entnommen.

Betrachtet man die Magnetfeld gestörten 0-0-Linien in den Anregungsspektren bei $B = 10$ T, so zeigt nur die Linie des Übergangs $0 \rightarrow \text{II}_B$ eine wenig ausgeprägte Asymmetrie in Form einer Schulter auf ihrer höherenergetischen Seite. Erklärt werden kann dies auch hier wieder mit der Polykristallinität der *n*-Oktan Shpol'skii-Matrix, weshalb an dieser Stelle auf Kapitel 6.1.6 verwiesen wird.

Zusätzlich zu den Auswirkungen eines äußeren homogenen Magnetfeldes auf die elektronischen Ursprünge wurden auch dessen Auswirkungen auf die Schwingungssatellitenstruktur des Komplexes [Pt(L2)(acac)] in *n*-Oktan untersucht. Abbildung 55 zeigt das hochaufgelöste Emissionsspektrum der Einbaulage A des Komplexes [Pt(L2)(acac)] in *n*-Oktan bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K bei selektiver Anregung in den elektronischen Ursprung III_B bei 16158 cm^{-1} .

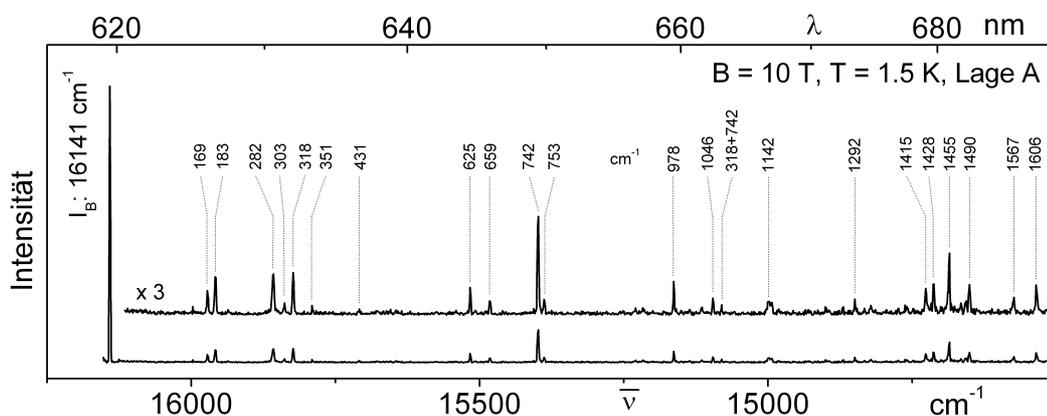


Abbildung 55: Hochaufgelöstes Emissionsspektrum der Einbaulage A von [Pt(L2)(acac)] in *n*-Oktan ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K. Die Anregung erfolgte bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 16158 \text{ cm}^{-1}$ (Triplet-Unterniveau III_B). Die energetischen Lagen der Schwingungssatelliten sind relativ zur elektronischen 0-0-Linie bei 16141 cm^{-1} angegeben.

Bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K liegt nahezu die gesamte Emissionsintensität im Übergang $\text{I}_B \rightarrow 0$. Eine Emission aus dem Zustand II_B kann bei diesen Bedingungen nur sehr schwach beobachtet werden (nicht abgebildet), da sie nahezu vollständig durch Relaxation in den Zustand I_B gelöscht wird und die thermische Rückbesetzung des Zustands II_B bei $T = 1.5$ K nicht sehr ausgeprägt ist. Die relativen Abstände der an den Übergang $\text{I}_B \rightarrow 0$ ankoppelnden Vibrationen entsprechen im Rahmen der Messgenauigkeit denen, die im 1.2 K-Emissionsspektrum bei $B = 0$ T (vgl. Abbildung

52) beobachtet werden. Analog zu dem Emissionsspektrum bei $B = 0$ T und $T = 1.2$ K findet man auch bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K wieder Metall-Ligand- sowie Intra-Ligand-Schwingungssatelliten. Sämtliche Schwingungsmoden, die bei $B = 0$ T und $T = 1.2$ K auftreten, sind auch im Emissionsspektrum bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K zu beobachten. Zusätzlich treten im 10 T-Emissionsspektrum noch weitere Vibrationssatelliten auf, die bei $B = 0$ T nicht identifiziert werden können. Eine mögliche Ursache dafür könnte in der unterschiedlichen Anregung beider Spektren liegen. Das Emissionsspektrum bei $B = 0$ T und $T = 1.2$ K wurde in den Vibrationssatelliten bei $16150\text{ cm}^{-1} + 716\text{ cm}^{-1}$ angeregt, das Spektrum bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K in den deutlich stärker absorbierenden Triplet-Ursprung III_B bei 16158 cm^{-1} . Durch die Anregung in den Ursprung III_B verbessert sich das Signal-Rausch-Verhältnis des registrierten Emissionsspektrums stark und wenig intensive Vibrationssatelliten, die bei einer Anregung in einen Vibrationssatelliten aufgrund des geringeren Signal-Rausch-Verhältnisses nicht mehr zweifelsfrei detektiert werden können, unterscheiden sich im Emissionsspektrum eindeutig vom Rauschen und können somit nachgewiesen werden.

6.3.5 Abklingverhalten der Emission

In Abbildung 56 sind die Abklingkurven der Einbaulage A von $[\text{Pt}(\text{L}2)(\text{acac})]$ in n -Oktan nach UV-Anregung in einen höher liegenden Singulett-Zustand bei verschiedenen Temperaturen wiedergegeben ($\lambda_{\text{exc}} = 355\text{ nm}$, $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 28169\text{ cm}^{-1}$ für $1.2\text{ K} \leq T \leq 30\text{ K}$ bzw. $\lambda_{\text{exc}} = 372\text{ nm}$, $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 26882\text{ cm}^{-1}$ für $T = 77\text{ K}$). Die Detektion der Abklingkurven im Bereich $1.2\text{ K} \leq T \leq 30\text{ K}$ erfolgte auf der elektronischen 0-0-Linie bei 16150 cm^{-1} , die Abklingkurve bei $T = 77\text{ K}$ wurde bei 16180 cm^{-1} (618 nm) detektiert. Für einen Triplet-Zustand, dessen Nullfeldaufspaltung sehr klein ist ($\leq 1\text{ cm}^{-1}$), erwartet man bei tiefen Temperaturen (z.B. $T = 1.2\text{ K}$) nach UV-Anregung ein triexponentielles Abklingen (vgl. $[\text{Pt}(\text{L}1)(\text{acac})]$, Kapitel 6.2.5). Verantwortlich für dieses Abklingverhalten bei $T = 1.2\text{ K}$ ist eine individuelle Besetzung der drei Triplet-Unterniveaus nach der Anregung im UV durch sehr schnelles *intersystem crossing* [80, 153] in Kombination mit sehr langsamen Spin-Gitter-Relaxationsprozessen zwischen den drei Triplet-Unterniveaus, so dass sich das System nicht im thermischen

Gleichgewicht befindet (vgl. Kapitel 4.2) [79, 80, 108, 125, 154, 155]. Folglich emittieren die drei Triplet-Unterniveaus unabhängig voneinander mit ihren jeweiligen Emissionslebensdauern. Die Abklingkurve für den Komplex [Pt(L2)(acac)] (Einbaulage A) bei $T = 1.2$ K ist in Abbildung 56 wiedergegeben. Den besten Fit an die experimentellen Daten erhält man bei diesem Komplex jedoch mit einer biexponentiellen Fitfunktion mit Zerfallskonstanten von $(4.0 \pm 0.5) \mu\text{s}$ und $(27 \pm 2) \mu\text{s}$. Demnach müssen zwei der drei Triplet-Unterniveaus eine sehr ähnliche bzw. nahezu die gleiche Emissionslebensdauer besitzen. Diese Annahme wird durch folgende Punkte gefestigt: Erhöht man die Temperatur, findet man beispielsweise bei $T = 77$ K (siehe Abbildung 56) aufgrund zunehmender Spin-Gitter-Relaxationsraten zwischen den Triplet-Unterniveaus ein nahezu monoexponentielles Abklingen mit einer mittleren Abklingdauer von $\tau_{\text{av}} = 9.4 \mu\text{s}$ (lange Komponente der Abklingkurve)². Wie in Kapitel 6.2.5 bereits erläutert wurde, kann bei Komplexen mit sehr kleinen Nullfeldaufspaltungen (z.B. $\leq 1 \text{ cm}^{-1}$) die Abklingdauer des thermalisierten Systems τ_{av} durch die drei individuellen Emissionslebensdauerkomponenten bei $T = 1.2$ K nach Gleichung (51) ausgedrückt werden [79, 114, 151, 153]:

$$\tau_{\text{av}} = 3(\tau_{\text{I}}^{-1} + \tau_{\text{II}}^{-1} + \tau_{\text{III}}^{-1})^{-1} \quad (51)$$

Verwendet man Gleichung (51) in Kombination mit $\tau_{\text{I}} = \tau_{\text{II}} = 27 \mu\text{s}$ und $\tau_{\text{III}} = 4 \mu\text{s}$, ergibt sich eine mittlere Abklingdauer von $\tau_{\text{av}} = 9.3 \mu\text{s}$. Dieser berechnete Wert stimmt sehr gut mit dem experimentell erhaltenen Wert von $\tau_{\text{av}} = 9.4 \mu\text{s}$ bei $T = 77$ K überein. Nimmt man hingegen an, dass $\tau_{\text{I}} = 27 \mu\text{s}$ und $\tau_{\text{II}} = \tau_{\text{III}} = 4 \mu\text{s}$ ist, erhält man einen berechneten Wert von $\tau_{\text{av}} = 5.6 \mu\text{s}$, was jedoch nicht zum experimentell erhaltenen Wert passt. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass $\tau_{\text{I}} \approx \tau_{\text{II}} = 27 \mu\text{s}$ und $\tau_{\text{III}} = 4 \mu\text{s}$ ist.

² Die in der Abklingkurve bei $T = 77$ K immer noch vorhandene kurze Komponente kann wahrscheinlich auf eine noch nicht vollständige Thermalisierung des Systems zurückgeführt werden. Möglicherweise zeigt bei diesem Komplex die Rate der Spin-Gitter-Relaxation des Raman-Prozesses nur eine wenig ausgeprägte Temperaturabhängigkeit [108].

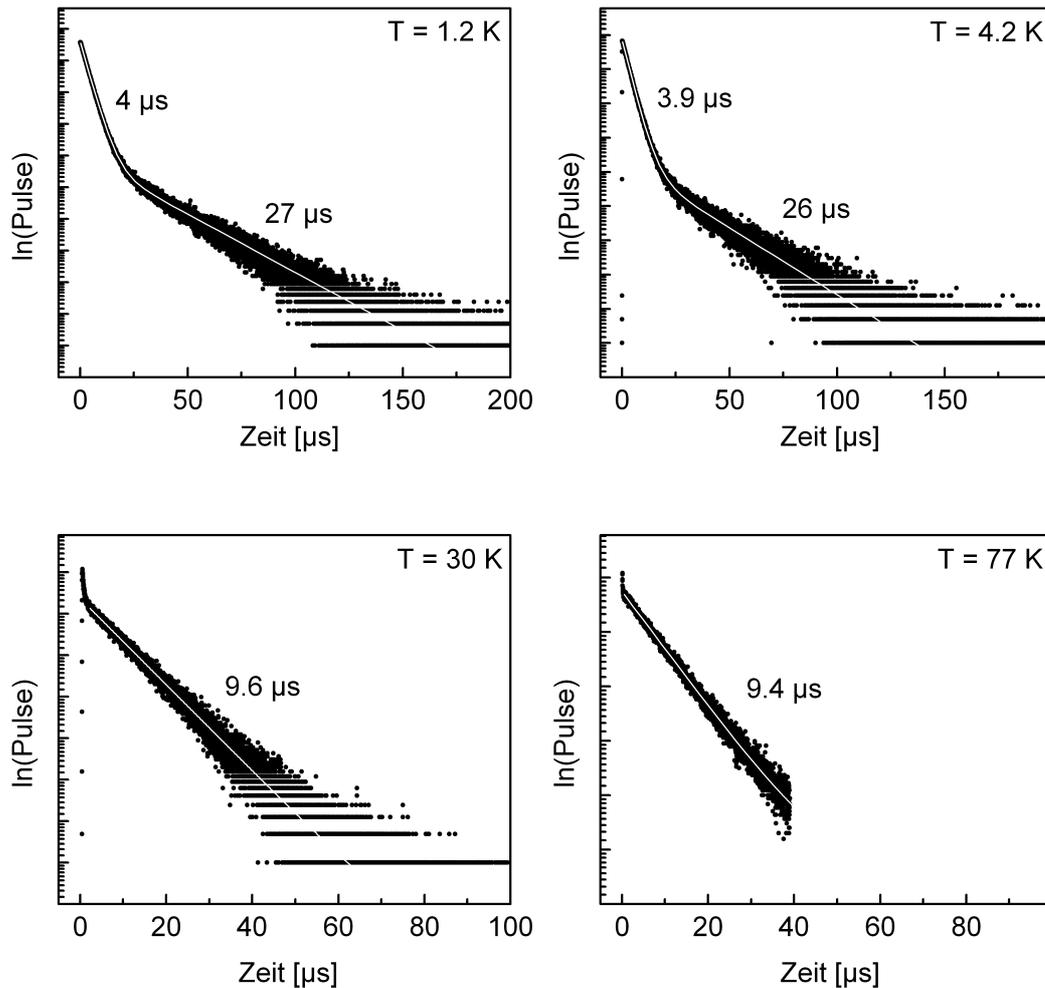


Abbildung 56: Abklingkurven der Einbaulage A des Komplexes $[\text{Pt}(\text{L}2)(\text{acac})]$ in *n*-Oktan ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$) bei verschiedenen Temperaturen. Die Anregung erfolgte im UV bei $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$ ($1.2 \text{ K} \leq T \leq 30 \text{ K}$) bzw. bei $\lambda_{\text{exc}} = 372 \text{ nm}$ ($T = 77 \text{ K}$). Die Detektion erfolgte bei den Abklingkurven für $1.2 \text{ K} \leq T \leq 30 \text{ K}$ auf der elektronischen 0-0-Linie bei 16150 cm^{-1} , bei der Abklingkurve bei $T = 77 \text{ K}$ bei 16180 cm^{-1} (618 nm).

Eine weitere Bestätigung der Annahme, dass zwei der drei Triplett-Unterniveaus die gleiche Emissionslebensdauer besitzen, ergibt sich aus den Anregungsspektren unter dem Einfluss äußerer magnetischer Felder. Bei magnetischen Flussdichten $\leq 3 \text{ T}$, also wenn das Magnetfeld induzierte Mischen der Wellenfunktionen der Triplett-Unterniveaus noch gering ist, findet man in den Anregungsspektren jeweils zwei Linien mit nahezu gleicher Intensität sowie eine Linie mit größerer Intensität (siehe Abbildung 53).

An dieser Stelle sei noch angemerkt, dass es sich bei dem Prozess der Spin-Gitter-Relaxation, der bei Temperaturerhöhung an Bedeutung gewinnt, um den Raman-Prozess handelt [79, 125, 155, 156]. Der direkte Prozess der Spin-Gitter-Relaxation ist sehr ineffizient, da die energetische Aufspaltung der Triplett-Unterniveaus $\leq 1 \text{ cm}^{-1}$ ist. Der Orbach-Prozess kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da kein anderer energetisch höher liegender, thermisch zugänglicher elektronischer Zustand vorhanden ist [79, 108, 125, 155].

Wie bei den bereits diskutierten Komplexen [Pt(thpy)(acac)] und [Pt(L1)(acac)] bewirkt ein äußeres homogenes Magnetfeld auch bei diesem Komplex eine drastische Änderung des Abklingverhaltens des T_1 -Zustands. In Abbildung 57 sind die Abklingkurven der Einbaulage A bei $B = 0 \text{ T}$ und $T = 1.2 \text{ K}$ sowie bei $B = 10 \text{ T}$ und $T = 1.5 \text{ K}$ wiedergegeben. Ohne äußeres B -Feld erfolgte die Anregung im UV bei $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$ in einen höher liegenden Singulett-Zustand, die Detektion auf der elektronischen 0-0-Linie bei 16150 cm^{-1} , während bei $B = 10 \text{ T}$ bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 16158 \text{ cm}^{-1}$ (Triplett-Unterniveau III_B) angeregt und bei 16141 cm^{-1} (Triplett-Unterniveau I_B) detektiert wurde.

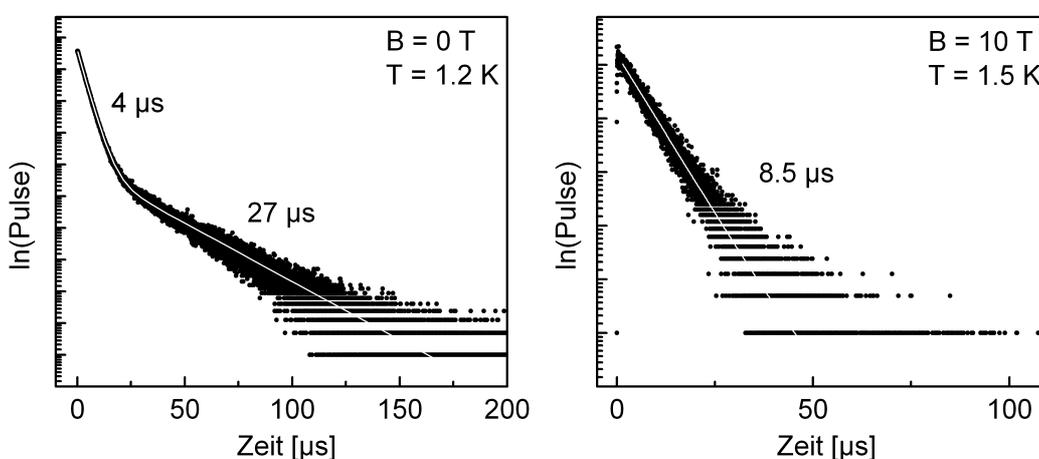


Abbildung 57: Abklingkurven der Lage A von [Pt(L2)(acac)] in *n*-Oktan ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$) bei $B = 0 \text{ T}$ und $T = 1.2 \text{ K}$ und bei $B = 10 \text{ T}$ und $T = 1.5 \text{ K}$. Die Anregung bei $B = 0 \text{ T}$ und $T = 1.2 \text{ K}$ erfolgte im UV bei $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$, die Detektion auf der elektronischen 0-0-Linie bei 16150 cm^{-1} . Bei $B = 10 \text{ T}$ und $T = 1.5 \text{ K}$ wurde bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 16158 \text{ cm}^{-1}$ (Triplett-Unterniveau III_B) angeregt und die Detektion erfolgte bei $\bar{\nu}_{\text{det}} = 16141 \text{ cm}^{-1}$ (Triplett-Unterniveau I_B).

Mit zunehmendem B -Feld wird das Abklingen monoexponentiell und die Emissionslebensdauer des Zustands I reduziert sich von $\tau_I = 27 \mu\text{s}$ ($B = 0 \text{ T}$, $T = 1.2 \text{ K}$) auf $\tau_{I(B)} = 8.5 \mu\text{s}$ ($B = 10 \text{ T}$, $T = 1.5 \text{ K}$). Ausschlaggebend hierfür ist die B -Feld induzierte Mischung der Wellenfunktion des Zustands I mit den Wellenfunktionen der kürzerlebigen Zustände II und III. Das monoexponentielle Abklingen bei hohen B -Feldern resultiert aus der zunehmenden energetischen Aufspaltung der Triplet-Unterniveaus und dem dadurch an Bedeutung gewinnenden direkten Prozess der Spin-Gitter-Relaxation, der eine schnelle Einstellung eines thermischen Gleichgewichts zwischen den Triplet-Unterniveaus bewirkt [108, 125, 155].

6.3.6 Energieniveauschema

Abbildung 58 fasst das Energieniveauschema der Einbaulage A des Komplexes [Pt(L2)(acac)] in n -Oktan zusammen. Die linke Seite gibt dabei die Situation bei $B = 0 \text{ T}$ wieder. Den elektronischen 0-0-Übergang ($T_1 \leftrightarrow S_0$) der Einbaulage A findet man bei 16150 cm^{-1} , und die Nullfeldaufspaltung des T_1 -Zustands beträgt $\Delta E_{III,I} \leq 1 \text{ cm}^{-1}$ und konnte mit den in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Mitteln nicht spektral aufgelöst werden. Die Emissionslebensdauern der drei Triplet-Unterniveaus bei $T = 1.2 \text{ K}$ wurden zu $\tau_I \approx \tau_{II} = 27 \mu\text{s}$ und $\tau_{III} = 4 \mu\text{s}$ bestimmt³. Neben der Bande der 0-0-Linie bei 16150 cm^{-1} findet man im Anregungs- sowie im Emissionsspektrum eine Vielzahl von Vibrationssatelliten sowohl im Bereich der Metall-Ligand-Schwingungen als auch im für Intra-Ligand-Schwingungen typischen Bereich.

Auf der rechten Seite in Abbildung 58 sind die Emissionseigenschaften der Einbaulage A des Komplexes [Pt(L2)(acac)] in n -Oktan bei $B = 10 \text{ T}$ zusammengefasst. Das äußere homogene Magnetfeld führt zu einer Zeeman-Aufspaltung der drei Triplet-Unterniveaus und bei $B = 10 \text{ T}$ beträgt die Zeeman-Aufspaltung zwischen den Zuständen II_B und I_B $\Delta E_{II(B),I(B)} = 9 \text{ cm}^{-1}$, die Gesamtaufspaltung $\Delta E_{III(B),I(B)} = 17 \text{ cm}^{-1}$. Bei $B = 10 \text{ T}$ und $T = 1.5 \text{ K}$ erfolgt nahezu die gesamte Emission aus dem Zustand I_B und die Emissionslebensdauer des Magnetfeld gestörten Zustands I_B beträgt $\tau_{I(B)} = 8.5$

³ Die Zuordnung der Zeitkonstanten des Abklingens zu den Zuständen I, II und III ist bei $B = 0 \text{ T}$ willkürlich. Häufig ist $\tau_{III} > \tau_{II}$ (siehe dazu auch Abbildung 53 bei $B = 2 \text{ T}$).

μs. Alle Schwingungssatelliten, die bei $B = 0$ T und $T = 1.2$ K auftreten, findet man auch im Emissionsspektrum bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K (leichte Abweichungen der energetischen Lagen der Schwingungssatelliten liegen im Rahmen der Messgenauigkeit). Weiterhin treten im 10 T-Emissionsspektrum noch weitere Vibrationssatelliten auf, die bei $B = 0$ T nicht zweifelsfrei vom Rauschen unterschieden werden können.

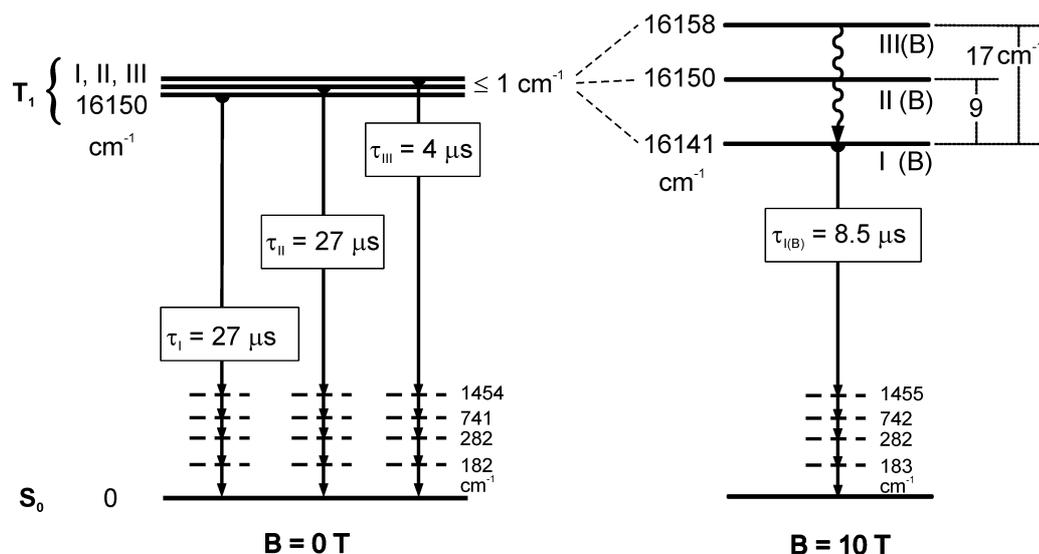


Abbildung 58: Energieniveauschema der Einbaulage A von $[\text{Pt}(\text{L}2)(\text{acac})]$ in n -Oktan ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) ohne den Einfluss eines äußeren homogenen Magnetfeldes (linke Seite) und bei einer magnetischen Flussdichte von $B = 10$ T (rechte Seite).

Aus den spektroskopischen Untersuchungen an der Einbaulage A des Komplexes $[\text{Pt}(\text{L}2)(\text{acac})]$ bei tiefen Temperaturen in einer Shpol'skii-Matrix geht hervor, dass die Nullfeldaufspaltung des emittierenden T_1 -Zustands $\Delta E_{\text{III,I}} \leq 1$ ist. Somit kann dieser Zustand als überwiegend ${}^3\text{LC}$ mit nur sehr geringen ${}^{1,3}\text{MLCT}$ -Beimischungen klassifiziert werden [41].

6.4 Untersuchungen an $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$

6.4.1 Photophysik bei Raumtemperatur und bei 77 K

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen bei Raumtemperatur und 77 K an dem Komplex $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ dienen als spektroskopische Einführung und lassen bereits erste Schlüsse über die Natur des emittierenden Triplett-Zustands T_1 zu. In Abbildung 59 ist das Absorptions- sowie das 300 K-Emissionsspektrum des Komplexes in Dichlormethan (DCM) wiedergegeben.

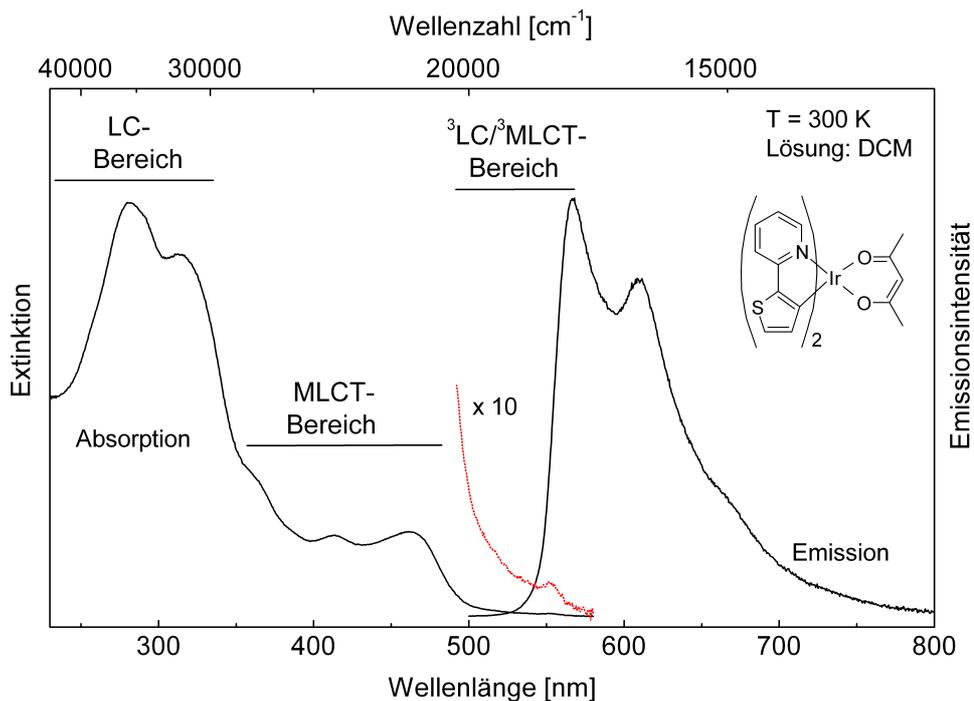


Abbildung 59: Absorptions- und Emissionsspektrum von $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ in DCM bei $T = 300 \text{ K}$ ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$). Die Anregung des Emissionsspektrums erfolgte bei $\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$. Die gepunktet dargestellte Linie zeigt das um den Faktor 10 vergrößerte Absorptionsspektrum im Bereich der energetisch tiefstliegenden angeregten Zustände. Die Zuordnung der Banden zu LC- und MLCT-Zuständen/Übergängen dient nur als grober Anhaltspunkt, da LC- und MLCT-Zustände miteinander mischen können.

Die Zuordnung der Absorptionsbanden in Abbildung 59 erfolgt entsprechend der Zuordnung der Banden, die in der Literatur für die Komplexe $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ [157] und $[\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})]$ [150] gegeben wird. Die intensiven Banden bei Wellenlängen kleiner ≈ 345 nm (28990 cm^{-1}) können hauptsächlich Absorptionen aus dem S_0 -Zustand zu ^1LC ($^1\pi\pi^*$)-Zuständen des cyclometallisierenden thpy-Liganden zugeordnet werden. Maxima in diesem Bereich findet man bei 281 nm (35590 cm^{-1}) und 314 nm (31850 cm^{-1}). Absorptionsbanden, die bei niedrigerer Energie zwischen ≈ 350 nm und ≈ 480 nm (28570 cm^{-1} - 20830 cm^{-1}) folgen, entsprechen überwiegend Übergängen aus dem S_0 -Grundzustand in angeregte $^1\text{MLCT}$ ($^1d\pi^*$)-Zustände. Zugehörige Banden findet man bei 366 nm (27400 cm^{-1} , Schulter), 413 nm (24210 cm^{-1}) und 462 nm (21650 cm^{-1}). Außerdem findet man eine schwache Absorptionsbande im Wellenlängenbereich von ≈ 490 nm bis ≈ 580 nm (20410 cm^{-1} - 17240 cm^{-1}), die erst durch eine Vergrößerung des Absorptionsspektrums in diesem Bereich gut sichtbar wird. Da diese Bande mit ihrem Maximum bei 552 nm (18120 cm^{-1}) einen deutlichen spektralen Überlapp mit der Bande höchster Energie des Emissionsspektrums bei 567 nm (17640 cm^{-1}) zeigt, können diese beiden Peaks dem elektronischen $S_0 \leftrightarrow T_1$ Übergang zugeordnet werden. Die Stokes-Verschiebung beträgt etwa 480 cm^{-1} .

Das Emissionsspektrum von $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ bei $T = 300$ K zeigt nur wenig Struktur, und das Emissionsmaximum bei 567 nm (17640 cm^{-1}) kann dem homogen verbreiterten elektronischen Ursprung des T_1 -Zustands zugeordnet werden. Ein weiteres Maximum bzw. eine Schulter findet man bei 610 nm (16390 cm^{-1}) und bei 675 nm (14820 cm^{-1}). Die Bande bei 610 nm weist einen energetischen Abstand relativ zur Bande des $T_1 \rightarrow S_0$ Übergangs von ≈ 1250 cm^{-1} auf. Dies deutet an, dass es sich bei dieser Bande um eine Überlagerung mehrerer Schwingungssatelliten handelt, die eine progressions-ähnliche Struktur bilden.

Abbildung 60 zeigt das Anregungs- und Emissionsspektrum bei $T = 77$ K in DCM. Wahrscheinlich aufgrund einer geringeren homogenen Verbreiterung der Linien bei $T = 77$ K führt das Kühlen der Lösung zu einer deutlichen Verschmälerung der Banden im Anregungs- sowie im Emissionsspektrum [41].

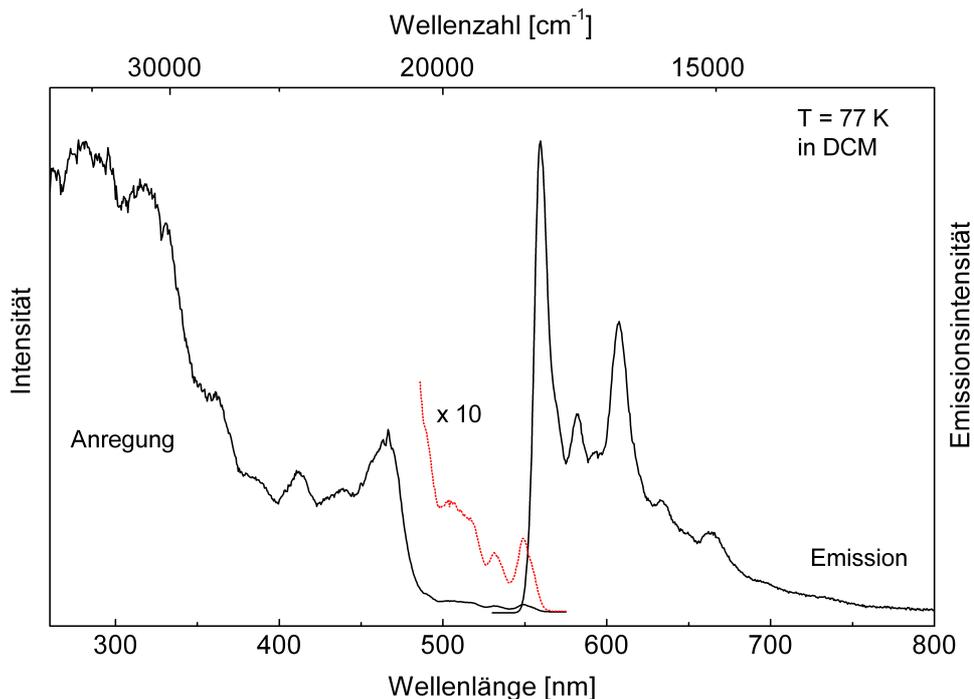


Abbildung 60: Anregungs- und Emissionsspektrum von [Ir(thpy)₂(acac)] in DCM bei $T = 77$ K ($c \approx 10^{-5}$ mol/L). Die Detektion des Anregungsspektrums erfolgte bei $\lambda_{\text{det}} = 607$ nm, die Anregung des Emissionsspektrums bei $\lambda_{\text{exc}} = 465$ nm. Die gepunktete Linie zeigt das Anregungsspektrum im Bereich der energetisch tiefstliegenden angeregten Zustände.

Im Anregungsspektrum findet man neben dem elektronischen $S_0 \rightarrow T_1$ Übergang bei 549 nm (18220 cm^{-1}) einige weitere auflösbare Absorptionen, die überlappenden Schwingungssatelliten sowie Kombinationen und/oder Progressionen von Schwingungssatelliten zum rein elektronischen $S_0 \rightarrow T_1$ Übergang zugeordnet werden können. Ihre energetischen Abstände von der 0-0-Linie betragen beispielsweise ca. 612 cm^{-1} , 1085 cm^{-1} und 1582 cm^{-1} . Das Emissionsspektrum bei $T = 77$ K besteht aus einer Reihe von Linien mit einer Halbwertsbreite der Bande des Emissionsmaximums von $\approx 400 \text{ cm}^{-1}$. Der elektronische Ursprung ist um $\approx 360 \text{ cm}^{-1}$ Stokes verschoben und liegt bei 560 nm (17860 cm^{-1}). Auf den 0-0-Übergang folgen Schwingungssatelliten im Abstand von ca. 678 cm^{-1} , 1382 cm^{-1} , 2062 cm^{-1} , 2777 cm^{-1} und 2935 cm^{-1} .

Da bei einer Temperatur von z.B. $T = 1.2$ K die Auflösung des Anregungs- bzw. Emissionsspektrums deutlich besser ist, sei an dieser Stelle bezüglich weiterer Einzelheiten zur Schwingungssatellitenstruktur auf Kapitel 6.4.3 verwiesen.

Der Komplex $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ zeigt bei Raumtemperatur eine sehr starke Lumineszenz. Die Emissionsquantenausbeute in entgastem DCM beträgt $\phi_{\text{PL}} = 0.38$ und in N_2 -gespültem PMMA $\phi_{\text{PL}} = 0.67$. Die Emissionslebensdauer in entgastem DCM wurde zu $\tau = 6.4 \mu\text{s}$ bestimmt und in N_2 -gespültem PMMA zu $\tau = 5.8 \mu\text{s}$. Bei $T = 77 \text{ K}$ beträgt die Emissionslebensdauer in DCM $\tau = 6.1 \mu\text{s}$. Tabelle 11 fasst wichtige photophysikalische Daten nochmals zusammen.

Tabelle 11: Zusammenstellung photophysikalischer Daten von $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ in Dichlormethan (DCM) und PMMA. Zur Bestimmung der Emissionslebensdauer wurde die Probe gepulst mit $\lambda_{\text{exc}} = 372 \text{ nm}$ angeregt, der Fehler beträgt $\pm 0.5 \mu\text{s}$.

	DCM 300 K	DCM 77 K	PMMA 300 K
$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$	567	560	566
$\tau [\mu\text{s}]$	6.4	6.1	5.8
ϕ_{PL}	0.38	—	0.67

Zusammenfassend für dieses Kapitel lässt sich sagen, dass die im Vergleich zu den bereits diskutierten Komplexen weniger gut aufgelösten Spektren in Kombination mit relativ kurzen Emissionslebensdauern bei Raumtemperatur und bei $T = 77 \text{ K}$ auf einen emittierenden T_1 -Zustand hindeuten, der überwiegend ${}^3\text{LC}$ ist und signifikante ${}^{1,3}\text{MLCT}$ -Beimischungen aufweist. Ein noch größerer Anteil an MLCT-Charakter hingegen würde wegen der resultierenden stärkeren Elektron-Phonon-Kopplung und einem stärkeren Auftreten von niederenergetischen Metall-Ligand-Schwingungen ($\bar{\nu} < 600 \text{ cm}^{-1}$) zu noch weniger gut aufgelösten Spektren führen [41, 79, 136].

6.4.2 Tieftemperaturspektrum und elektronische Ursprünge

Abbildung 61 zeigt das Emissionsspektrum des Komplexes $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ in polykristallinem DCM ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) bei $T = 77$ K und das UV angeregte Emissionsspektrum bei $T = 4.2$ K.

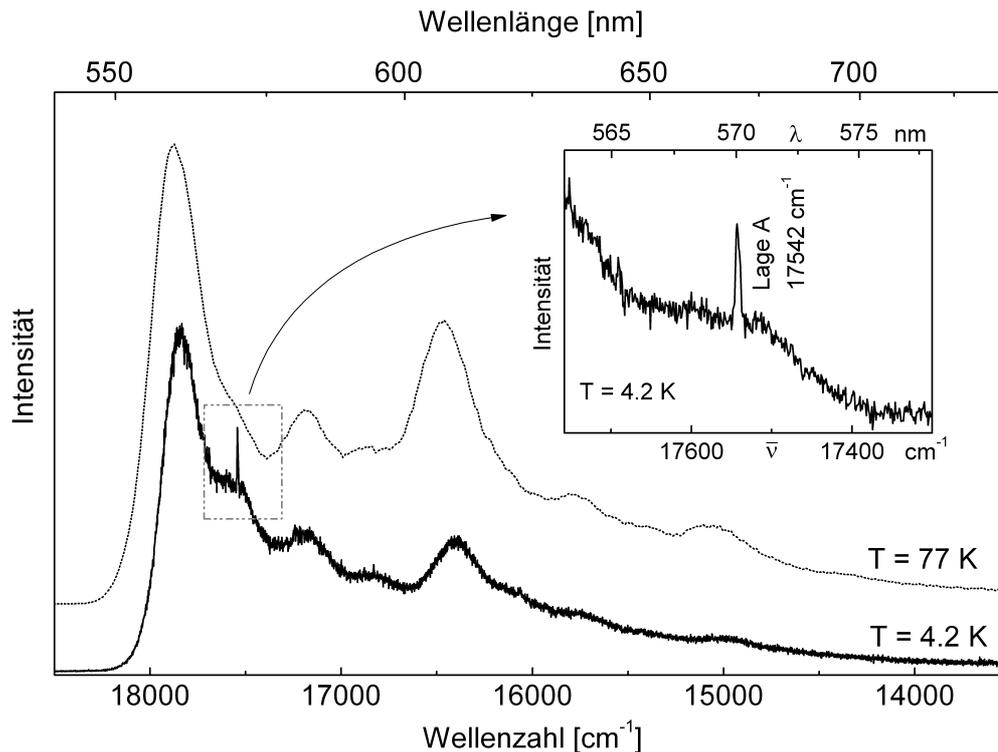


Abbildung 61: Emissionsspektren von $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ in DCM ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) bei $T = 77$ K und $T = 4.2$ K. Das Spektrum bei $T = 77$ K wurde bei $\lambda_{\text{exc}} = 465$ nm angeregt, das Spektrum bei $T = 4.2$ K bei $\lambda_{\text{exc}} = 375$ nm. Der Bereich der elektronischen 0-0-Übergänge (T_1 -Unterniveaus I, II \rightarrow Grundzustand S_0) der Einbaulage A bei 17542 cm^{-1} ($T = 4.2$ K) ist vergrößert dargestellt. Die Intensitäten der Spektren sind nicht vergleichbar.

Durch das Kühlen einer DCM-Lösung des Komplexes auf $T = 4.2$ K ist es möglich, hochaufgelöste Anregungs- und Emissionsspektren zu erhalten. Wie aus Abbildung 61 hervorgeht, unterscheiden sich das 4.2 K-Spektrum und das 77 K-Spektrum nur wenig. Das Emissionsspektrum, das bei $T = 4.2$ K aufgenommen wurde, besteht aus einer schwachen Linie bei 17542 cm^{-1} und einer sehr intensiven Untergrundemission. Die

Halbwertsbreite der Linie beträgt $\approx 6 \text{ cm}^{-1}$. Die intensive Untergrundemission weist auf eine stark inhomogene Verteilung der $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ -Komplexe in gefrorenem DCM hin. Bei der Linie bei 17542 cm^{-1} , die als Einbaulage A bezeichnet wird, handelt es sich um die elektronischen 0-0-Übergänge der T_1 -Unterniveaus I und II in den Grundzustand S_0 . Diese Zuordnung wird dadurch bestätigt, dass man diese Linie (II \rightarrow 0 Übergang) in den lagenselektiv aufgenommenen Spektren in Anregung und Emission bei gleicher Energie findet (Details siehe unten). Es sei noch angemerkt, dass bei selektiver Anregung der Einbaulage A der inhomogene Untergrund zum größten Teil eliminiert werden kann.

In Abbildung 62 sind das hochaufgelöste Anregungsspektrum und die hochaufgelösten Emissionsspektren im Bereich der elektronischen 0-0-Übergänge der Einbaulage A von $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ in DCM wiedergegeben. Das Anregungsspektrum wurde bei $T = 4.2 \text{ K}$ auf dem Vibrationssatelliten bei $\bar{\nu}_{\text{det}} = 16829 \text{ cm}^{-1}$ (II - 713 cm^{-1}) detektiert (siehe Kapitel 6.4.3). Die Anregung der Emissionsspektren im Bereich $1.2 \text{ K} \leq T \leq 3.5 \text{ K}$ erfolgte bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 17571.5 \text{ cm}^{-1}$ (0 \rightarrow III Übergang), die Anregung des Emissionsspektrums bei $T = 10 \text{ K}$ erfolgte bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 26670 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$). Wie aus Abbildung 62 ersichtlich ist, findet man im Anregungsspektrum und in den Emissionsspektren insgesamt drei Linien mit Halbwertsbreiten von $\approx 2 \text{ cm}^{-1}$, die den elektronischen 0-0-Übergängen zwischen den drei Triplett-Unterniveaus und dem Grundzustand zugeordnet werden können. Der bei $T = 1.2 \text{ K}$ die Emission dominierende Übergang bei 17538.5 cm^{-1} wird als elektronischer Ursprung des Triplett-Unterniveaus I klassifiziert. Dass diese Linie nicht im Anregungsspektrum gefunden wird, weist auf den verbotenen Charakter dieses Übergangs hin. Die Linie bei 17542 cm^{-1} , die mit steigender Temperatur auf Kosten des Übergangs I \rightarrow 0 zunehmend an Intensität gewinnt, tritt in Anregung und Emission bei gleicher Energie auf und kann dem elektronischen Übergang II \leftrightarrow 0 zugeordnet werden. Bei Temperaturen größer $\approx 7 \text{ K}$ beginnt im Emissionsspektrum eine dritte Linie bei 17571.5 cm^{-1} heraus zu wachsen. Auch diese Linie findet man resonant in Anregung und Emission, und sie wird dem elektronischen Übergang III \leftrightarrow 0 zugeordnet. Daraus ergibt sich eine Nullfeldaufspaltung in DCM der Zustände II und I von $\Delta E_{\text{II,I}} = 3.5 \text{ cm}^{-1}$ und eine gesamte Nullfeldaufspaltung von $\Delta E_{\text{III,I}} = 33 \text{ cm}^{-1}$. Aus dem Anregungsspektrum geht außerdem

hervor, dass der elektronische Übergang $0 \rightarrow \text{III}$ etwa um den Faktor 35 stärker erlaubt ist als der elektronische Übergang $0 \rightarrow \text{II}$.

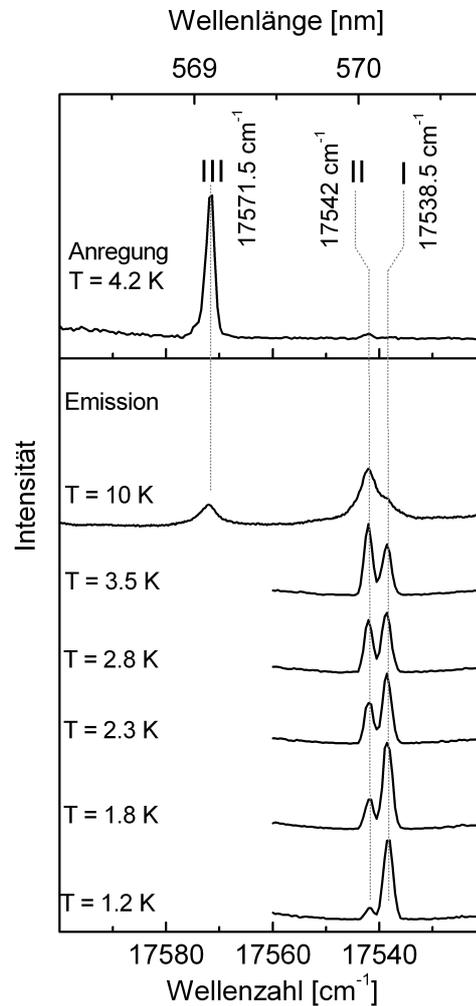


Abbildung 62: Hochaufgelöstes Anregungsspektrum und hochaufgelöste Emissionsspektren im Bereich der elektronischen $0-0$ -Übergänge der Einbaulage A von $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ in DCM ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) bei verschiedenen Temperaturen. Das Anregungsspektrum wurde auf dem Vibrationssatelliten bei $\bar{\nu}_{\text{det}} = 16829 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{II} - 713 \text{ cm}^{-1}$) detektiert. Die Anregung der Emissionsspektren im Bereich $1.2 \text{ K} \leq T \leq 3.5 \text{ K}$ erfolgte bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 17571.5 \text{ cm}^{-1}$ ($0 \rightarrow \text{III}$ Übergang), die Anregung des Emissionsspektrums bei $T = 10 \text{ K}$ erfolgte bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 26670 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$). Das Anregungsspektrum ist nicht intensitätskorrigiert bezüglich der Charakteristik des Laserfarbstoffs (C 153). Die Intensitäten der Spektren sind nicht vergleichbar.

Abbildung 63 fasst die Intensitätsverhältnisse der Linien der elektronischen Übergänge $\text{II} \rightarrow 0$ und $\text{I} \rightarrow 0$ im Bereich $1.2 \text{ K} \leq T \leq 4.2 \text{ K}$ in einer Boltzmann-Auftragung zusammen.

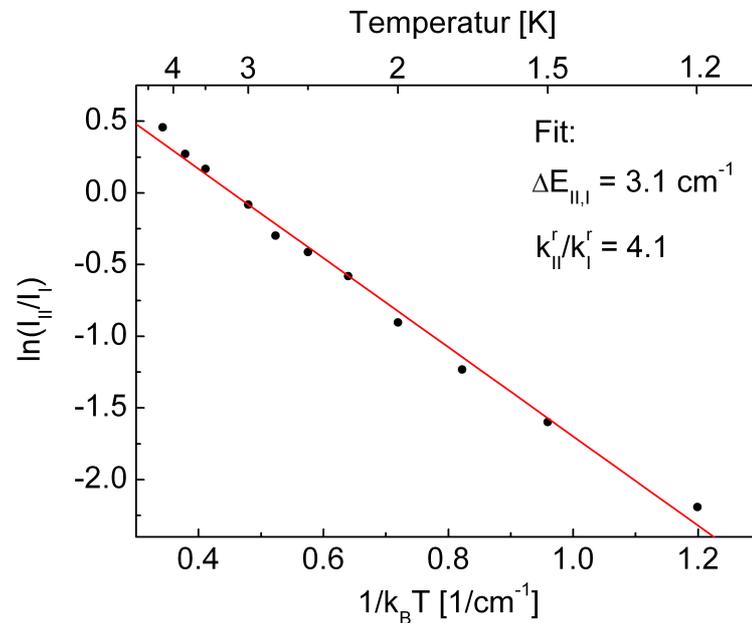


Abbildung 63: Logarithmische Auftragung der Intensitätsverhältnisse der elektronischen Übergänge $\text{II} \rightarrow 0$ und $\text{I} \rightarrow 0$ (Einbaulage A) gegen $1/k_B T$ von $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ in DCM ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$) im Bereich von $4.2 \text{ K} \leq T \leq 1.2 \text{ K}$. Die Intensitäten wurden selektiv angeregten Emissionsspektren der Einbaulage A entnommen (vgl. Abbildung 62). Die durchgezogene Linie stellt den Fit der Daten dar.

Die experimentellen Daten in Abbildung 63 können mit folgender Gleichung angepasst werden (Boltzmann-Verteilung) [108]:

$$\ln\left(\frac{I_{\text{II}}}{I_{\text{I}}}\right) = \ln\left(\frac{k_{\text{II}}^r}{k_{\text{I}}^r}\right) + \left(\frac{-\Delta E_{\text{II,I}}}{k_B T}\right) \quad (52)$$

Bei I_{II} und I_{I} in Gleichung (52) handelt es sich um die Emissionsintensitäten der Übergänge $\text{II} \rightarrow 0$ und $\text{I} \rightarrow 0$, bei k_{II}^r und k_{I}^r um die radiativen Ratenkonstanten der jeweiligen elektronischen 0-0-Übergänge. $\Delta E_{\text{II,I}}$ ist der energetische Abstand der Triplett-Unterniveaus II und I, k_B die Boltzmann-Konstante. Aus der Steigung der

Fitgeraden ergibt sich eine energetische Aufspaltung der Zustände II und I von $(3.1 \pm 0.5) \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert stimmt gut mit dem aus den hochaufgelösten Emissionsspektren bestimmten Wert von 3.5 cm^{-1} überein. Die jedoch vorhandene geringfügige Abweichung des Wertes aus dem Fit kann wie folgt erklärt werden: Gleichung (52) kann nur angewandt werden, wenn die untersuchten Zustände thermalisiert sind, das heißt, wenn die Einstellung des thermischen Gleichgewichts zwischen den Zuständen schnell ist, verglichen mit den anderen Relaxationsprozessen [107, 108, 112, 113]. Bei dem hier untersuchten Komplex befinden sich jedoch die Triplett-Unterniveaus I und II bei tiefen Temperaturen unmittelbar nach dem Laserpuls nicht im thermischen Gleichgewicht (siehe Kapitel 6.4.4) und bei $T = 1.2 \text{ K}$ beträgt die Relaxationszeit zwischen ihnen $\approx 1.4 \text{ }\mu\text{s}$. Dies bedeutet, dass bei tiefen Temperaturen die Besetzungszahlen der Zustände I und II nicht durch eine Boltzmann-Verteilung hervorgerufen werden und die Emission aus dem Zustand II nicht ausgefroren werden kann. Folglich weicht der aus dem Fit erhaltene Wert von dem experimentell aus den hochaufgelösten Spektren bestimmten Wert ab. Aus dem Achsenabschnitt der Ordinate kann das Verhältnis der radiativen Raten der elektronischen Übergänge $\text{II} \rightarrow 0$ und $\text{I} \rightarrow 0$ bestimmt werden. Es ergibt sich eine etwa vierfach größere radiative Rate des elektronischen Übergangs $\text{II} \rightarrow 0$ bezogen auf den elektronischen Übergang $\text{I} \rightarrow 0$.

6.4.3 Zeitintegrierte Gesamtemissionsspektren

In Abbildung 64 sind die hochaufgelösten Emissionsspektren bei $T = 4.2 \text{ K}$ und $T = 1.2 \text{ K}$ abgebildet. Die Anregung beider Spektren erfolgte bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 17571.5 \text{ cm}^{-1}$ ($0 \rightarrow \text{III}$ Übergang). In beiden Emissionsspektren findet man neben den Linien der elektronischen Übergänge $\text{II} \rightarrow 0$ und $\text{I} \rightarrow 0$ eine Vielzahl von Schwingungssatelliten (Grundzustandsschwingungen), die gut auflösbar sind. Sie unterscheiden sich jedoch bei den verschiedenen Temperaturen in Lage und Anzahl. Bei Schwingungssatelliten bis $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$ rotverschoben zum elektronischen Ursprung handelt es sich um lokale Phononen (z.B. niederenergetische Vibrationen des Komplexes in seinem Matrixkäfig), bei Schwingungssatelliten bis $\approx 600 \text{ cm}^{-1}$ relativ zum 0-0-Übergang um Metall-Ligand

(ML)-Schwingungen und bei Schwingungssatelliten mit Energien größer $\approx 600 \text{ cm}^{-1}$ um Intra-Ligand (IL)-Schwingungen [41, 79, 137].

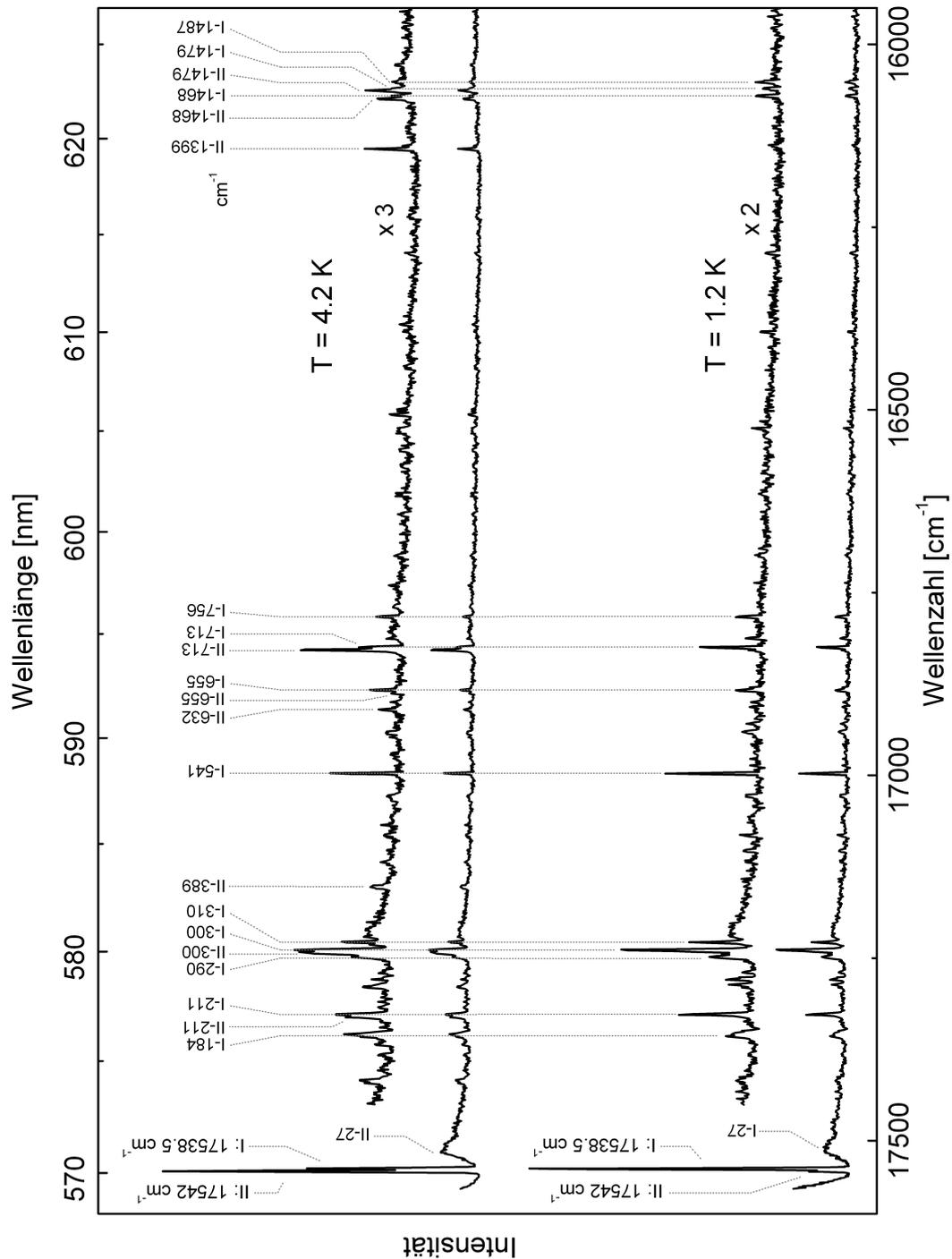


Abbildung 64: Hochaufgelöste Emissionsspektren der Einbaulage A von $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ in DCM ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$) bei $T = 4.2 \text{ K}$ und $T = 1.2 \text{ K}$. Die Anregung der Spektren erfolgte bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 17571.5 \text{ cm}^{-1}$ ($0 \rightarrow \text{III}$ Übergang). Die Intensitäten der Spektren sind nicht vergleichbar.

Das Emissionsspektrum bei $T = 1.2$ K wird vom elektronischen Übergang $I \rightarrow 0$ dominiert und der elektronische Übergang $II \rightarrow 0$ besitzt nur wenig Intensität (vgl. auch Abbildung 62). Der elektronische Übergang $II \rightarrow 0$ kann aufgrund der geringen energetischen Aufspaltung $\Delta E_{II,I} = 3.5 \text{ cm}^{-1}$ und der langsamen Spin-Gitter-Relaxation zwischen den Triplett-Unterniveaus II und I bei tiefster Temperatur nicht ausgefroren werden. Da der elektronische 0-0-Übergang $I \rightarrow 0$ bei $T = 1.2$ K bei weitem die intensivste 0-0-Linie darstellt, werden die intensiven Schwingungssatelliten dem elektronischen Übergang $I \rightarrow 0$ zugeordnet (Zuordnung der Schwingungen siehe Abbildung 64; die Schwingungssatelliten werden im relativen Abstand zum jeweiligen elektronischen 0-0-Übergang angegeben). Die hohe Emissionsintensität des elektronischen Übergangs $I \rightarrow 0$ relativ zu den Schwingungssatelliten legt eine Klassifizierung dieser Vibrationen als Franck-Condon (FC)-Moden nahe [79]. Diese Zuordnung kann jedoch nicht belegt werden, da man im Emissionsspektrum nur 0-1-Übergänge und keine weiteren Progressionsglieder der Schwingungssatelliten findet. Schwingungen, die an den elektronischen Übergang $I \rightarrow 0$ koppeln, findet man beispielsweise bei I - 211 cm^{-1} , I - 300 cm^{-1} , I - 310 cm^{-1} , I - 541 cm^{-1} , I - 713 cm^{-1} , I - 1468 cm^{-1} und I - 1479 cm^{-1} .

Erhöht man die Temperatur auf $T = 4.2$ K, wird der Zustand II zunehmend thermisch besetzt. Dies spiegelt sich auch in den Emissionsintensitäten der entsprechenden elektronischen 0-0-Übergänge im Spektrum wider. Bei $T = 4.2$ K stellt der elektronische Ursprung $II \rightarrow 0$ die dominierende Linie im Emissionsspektrum dar, während der Übergang $I \rightarrow 0$ an Intensität verloren hat. Folglich ändert sich auch die Schwingungssatellitenstruktur im 4.2 K-Emissionsspektrum. Bei $T = 4.2$ K treten im Emissionsspektrum neben den Schwingungssatelliten, die dem Übergang $I \rightarrow 0$ zugeordnet werden, Schwingungssatelliten auf bzw. gewinnen an Intensität, die bei $T = 1.2$ K nicht beobachtet werden konnten bzw. nur sehr schwach waren. Diese Schwingungssatelliten können somit dem Übergang $II \rightarrow 0$ zugeordnet werden. Die intensivsten Schwingungssatelliten des Übergangs $II \rightarrow 0$ findet man bei II - 211 cm^{-1} , II - 300 cm^{-1} , II - 389 cm^{-1} , II - 632 cm^{-1} , II - 655 cm^{-1} , II - 713 cm^{-1} , II - 1399 cm^{-1} , II - 1468 cm^{-1} und II - 1479 cm^{-1} . Auch bei diesen Schwingungssatelliten legt ihre geringe Intensität bezüglich des elektronischen Übergangs $II \rightarrow 0$ eine Klassifizierung als Franck-Condon (FC)-Moden nahe. Diese Zuordnung kann auch bei diesen Moden nicht

belegt werden, da man im Emissionsspektrum wiederum nur 0-1-Übergänge und keine weiteren Progressionsglieder der Schwingungssatelliten findet.

Der bereits diskutierte Komplex [Pt(thpy)(acac)] sowie die beiden Komplexe [Pt(thpy)₂] und [Pd(thpy)₂] weisen denselben chromophoren Liganden wie der in diesem Kapitel beschriebene Komplex [Ir(thpy)₂(acac)] auf. In den entsprechenden Emissionsspektren dieser Komplexe findet man eine Reihe von Schwingungssatelliten, die miteinander korreliert werden können. An dieser Stelle sei auf Tabelle 8 verwiesen, in der die Schwingungsenergien korrelierbarer Schwingungen zusammengefasst sind.

6.4.4 Abklingverhalten der Emission

Abbildung 65 zeigt die Abklingkurve von [Ir(thpy)₂(acac)] (Einbaulage A, DCM) bei $T = 1.2$ K nach gepulster Anregung mit $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 17571.5 \text{ cm}^{-1}$ (0→III Übergang) und Detektion bei $\bar{\nu}_{\text{det}} = 17542 \text{ cm}^{-1}$ (II→0 Übergang). Nach Anregung in den Zustand III werden die beiden Triplett-Unterniveaus II und I durch schnelles *intersystem crossing* mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten aus dem Zustand III besetzt. Wie Abbildung 65 zeigt, klingt die Emission, die auf dem elektronischen Übergang II→0 detektiert wurde, biexponentiell ab. Dieses Abklingverhalten weist darauf hin, dass die Spin-Gitter-Relaxation zwischen den Zuständen II und I langsam ist, verglichen mit der Desaktivierung des Zustands II in den Grundzustand. Bei der kurzen Lebensdauerkomponente mit einer Zeitkonstanten von $(1.3 \pm 0.2) \mu\text{s}$ handelt es sich um die Gesamtdesaktivierungsrate des Zustands II ($\tau_{\text{II}}^{\text{exp}} = 1/k_{\text{II}}^{\text{exp}}$), die sich aus der Desaktivierungsrate des Zustands II in den Grundzustand ($\tau_{\text{II}} = 1/k_{\text{II}}$) und der Spin-Gitter-Relaxationsrate zwischen den Zuständen II und I ($\tau_{\text{II,I}}^{\text{SLR}} = 1/k_{\text{II,I}}^{\text{SLR}}$) zusammensetzt. Mit Gleichung (46) und der Desaktivierungsrate des Zustands II in den Grundzustand (siehe Kapitel 6.4.5) kann die Spin-Gitter-Relaxationszeit zwischen den Zuständen II und I zu $\tau_{\text{II,I}}^{\text{SLR}} \approx 1.4 \mu\text{s}$ bestimmt werden.

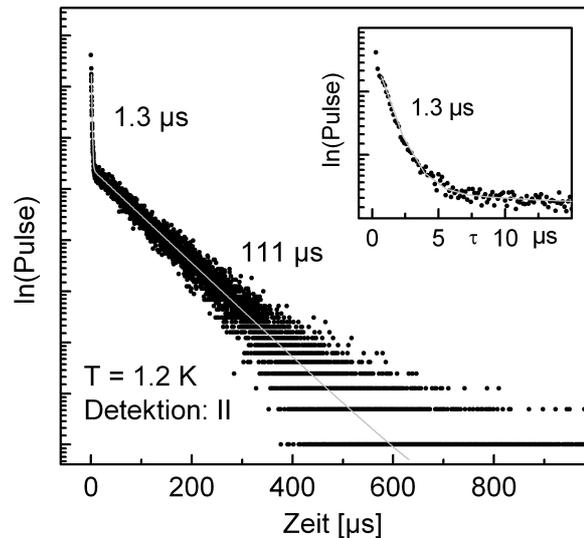


Abbildung 65: Abklingkurve der Einbaulage A des Komplexes $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ in DCM ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) bei $T = 1.2$ K. Die Anregung erfolgte bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 17571.5$ cm^{-1} ($0 \rightarrow \text{III}$ Übergang), die Detektion bei $\bar{\nu}_{\text{det}} = 17542$ cm^{-1} ($\text{II} \rightarrow 0$ Übergang). Der Bereich der kurzen Komponente der Abklingkurve ist im kleinen Bild vergrößert dargestellt.

Bei der langen Komponente mit einer Lebensdauer von (111 ± 3) μs handelt es sich um die Gesamtemissionslebensdauer des Systems im thermischen Gleichgewicht (Systemlebensdauer). Sie stellt sich erst nach einer zeitlichen Verzögerung nach dem Laserpuls ein.

6.4.5 Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer

Abbildung 66 zeigt die Abklingkurven von $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ in DCM. Die Anregung erfolgte bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 17571.5$ cm^{-1} ($0 \rightarrow \text{III}$ Übergang), die Detektion bei $\bar{\nu}_{\text{det}} = 17542$ cm^{-1} ($\text{II} \rightarrow 0$ Übergang). Direkt nach dem Anregungspuls befinden sich die Zustände II und I bei $T < 4.5$ K nicht im schnellen thermischen Gleichgewicht, da die Prozesse der Spin-Gitter-Relaxation aufgrund der relativ kleinen Nullfeldaufspaltung der beiden Zustände von 3.5 cm^{-1} und der niedrigen Temperaturen vergleichsweise langsam ablaufen (dabei handelt es sich bei tiefen Temperaturen hauptsächlich um den direkten Prozess der

Spin-Gitter-Relaxation). Die kurzen Komponenten in den Abklingkurven, die man bis zu einer Temperatur von etwa 4.2 K detektieren kann, setzen sich jeweils aus der Desaktivierungsrate des Zustands II in den Grundzustand und der Rate der Spin-Gitter-Relaxation zwischen den Zuständen II und I zusammen (vgl. auch Kapitel 6.4.4). Die langlebige Komponente in den Abklingkurven stellt die Gesamtemissionslebensdauer des thermalisierten Systems (Systemlebensdauer) dar, die sich nach einer zeitlichen Verzögerung von einigen μs nach dem Laserpuls einstellt.

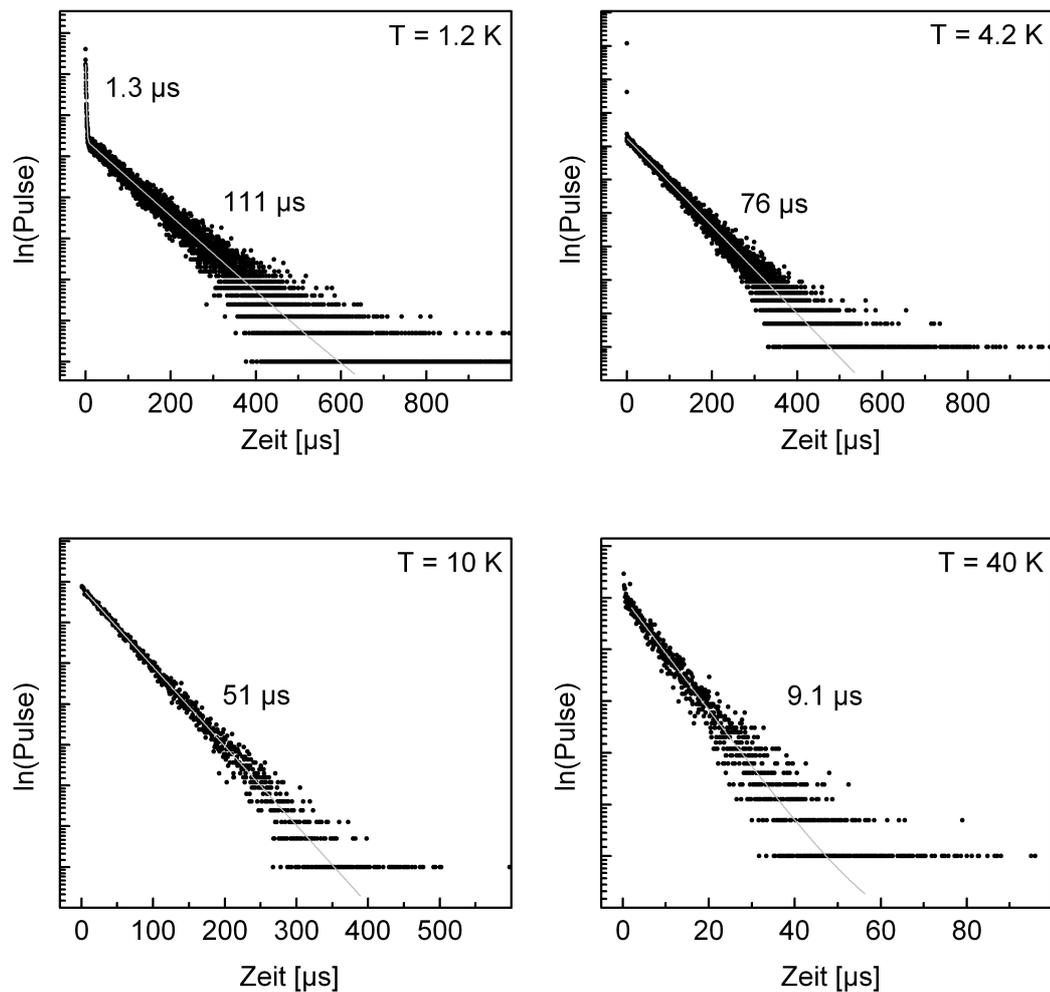


Abbildung 66: Abklingkurven der Einbaulage A des Komplexes $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ in DCM ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$) bei verschiedenen Temperaturen. Die Anregung erfolgte bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 17571.5 \text{ cm}^{-1}$ ($0 \rightarrow \text{III}$ Übergang), die Detektion bei $\bar{\nu}_{\text{det}} = 17542 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{II} \rightarrow 0$ Übergang).

Mit zunehmender Temperatur ändert sich das Abklingverhalten aufgrund wachsender Spin-Gitter-Relaxationsraten zwischen den Triplett-Unterniveaus deutlich, und die Zeikonstanten der Abklingkurven werden immer kleiner. Ab $T > 4.5$ K ist eine vollständige Thermalisierung erreicht, und die Emission klingt monoexponentiell ab. Mittels der Temperaturabhängigkeit der Systemlebensdauer können die Lebensdauern bzw. die Übergangsraten der Triplett-Unterniveaus I, II und III in den Grundzustand bestimmt werden. In Abbildung 67 ist die Abhängigkeit der Systemlebensdauer von der Temperatur im Bereich $1.2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ wiedergegeben. Die durchgezogene Linie stellt den Fit nach Gleichung (43) (Drei-Niveau-Fitfunktion) an die experimentellen Daten dar.

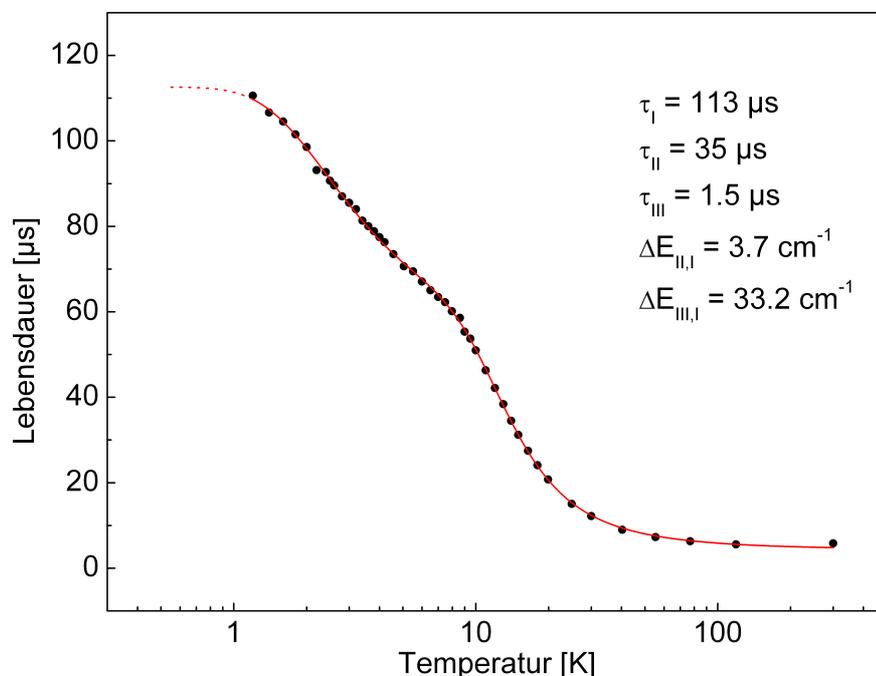


Abbildung 67: Temperaturabhängigkeit der Systemlebensdauer der Einbaulage A von $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ in DCM ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$). Die Anregung erfolgte bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 17571.5 \text{ cm}^{-1}$ ($0 \rightarrow \text{III}$ Übergang), die Detektion bei $\bar{\nu}_{\text{det}} = 17542 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{II} \rightarrow 0$ Übergang). Bei dem Wert bei $T = 300 \text{ K}$ handelt es sich um die in entgastem PMMA gemessene Emissionslebensdauer. Die durchgezogene Linie beschreibt den Fit an die experimentellen Daten.

Aus dem Fit ergeben sich für den Komplex $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ in DCM (Einbaulage A) folgende Werte:

$$\tau_{\text{I}} = (113 \pm 3) \mu\text{s}$$

$$\tau_{\text{II}} = (35 \pm 1) \mu\text{s}$$

$$\tau_{\text{III}} = (1.5 \pm 0.2) \mu\text{s}$$

$$\Delta E_{\text{II/I}} = (3.7 \pm 0.5) \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E_{\text{III/I}} = (33.2 \pm 1.0) \text{ cm}^{-1}$$

Die aus dem Fit erhaltenen Werte für die energetischen Abstände der Triplett-Unterniveaus von $\Delta E_{\text{II/I}} = 3.7 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta E_{\text{III/I}} = 33.2 \text{ cm}^{-1}$ stimmen dabei sehr gut mit den Werten aus den hochaufgelösten Spektren überein.

Der Wert, den man für τ_{I} aus dem Fit erhält, liegt geringfügig höher als der Wert der langen Komponente der Abklingkurve bei $T = 1.2 \text{ K}$. Daraus kann man schließen, dass bei $T = 1.2 \text{ K}$ eine gewisse thermische Rückbesetzung des Zustands II aus dem Zustand I erfolgt.

6.4.6 Energieniveauschema

Abbildung 68 zeigt das aus den spektroskopischen Untersuchungen erhaltene Energieniveauschema des Komplexes $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ in DCM (Einbaulage A). Die elektronischen 0-0-Übergänge findet man bei 17538.5 cm^{-1} ($\text{I} \leftrightarrow 0$), 17542 cm^{-1} ($\text{II} \leftrightarrow 0$) und 17571.5 cm^{-1} ($\text{III} \leftrightarrow 0$). Die Nullfeldaufspaltung der Zustände II und I des emittierenden Triplets beträgt $\Delta E_{\text{II,I}} = 3.5 \text{ cm}^{-1}$, die Gesamtaufspaltung zwischen den Zuständen III und I $\Delta E_{\text{III,I}} = 33 \text{ cm}^{-1}$. Die Emissionslebensdauern der drei Triplett-Unterniveaus konnten zu $\tau_{\text{I}} = 113 \mu\text{s}$, $\tau_{\text{II}} = 35 \mu\text{s}$ und $\tau_{\text{III}} = 1.5 \mu\text{s}$ bestimmt werden. Die Zeitkonstante der Spin-Gitter-Relaxation zwischen den Zuständen II und I wurde zu $\tau_{\text{II,I}}^{\text{SLR}} \approx 1.4 \mu\text{s}$ bestimmt. Neben den Banden der 0-0-Übergänge der Triplett-Unterniveaus II und I konnte im Emissionsspektrum eine Reihe von Vibrationssatelliten im Bereich der Metall-Ligand- sowie Intra-Ligand-Schwingungen nachgewiesen

werden. Dabei wurden Schwingungen gefunden, die selektiv dem 0-0-Übergang II→0 bzw. I→0 zugeordnet werden können, sowie Schwingungen, die sowohl dem 0-0-Übergang II→0 als auch I→0 zugeordnet werden können.

Mittels der Größe der Nullfeldaufspaltung von $\Delta E_{III,I} = 33 \text{ cm}^{-1}$ kann der emittierende T_1 -Zustand des Komplexes $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ in DCM als überwiegend ^3LC mit signifikanten $^{1,3}\text{MLCT}$ -Beimischungen klassifiziert werden [41].

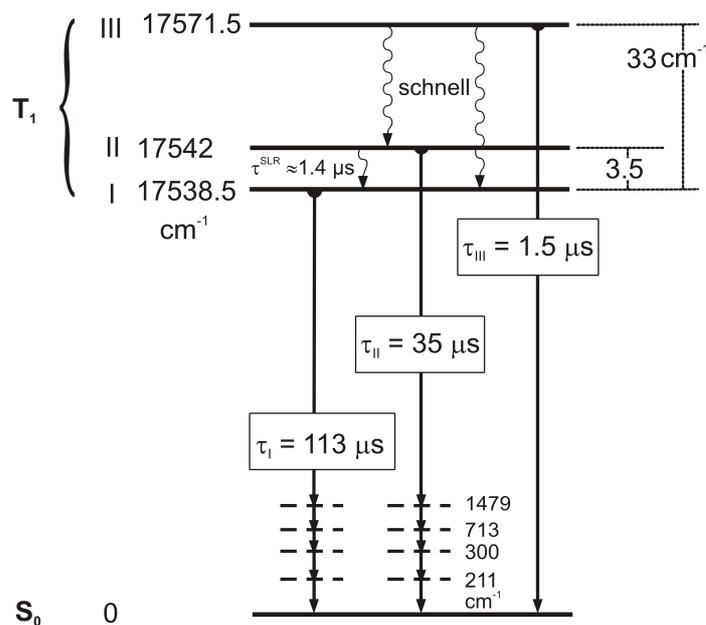


Abbildung 68: Energieniveauschema der Einbaulage A von $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ in DCM ($c \approx 10^{-5}$ mol/L). Es wurden nur die Energien von Schwingungen aufgeführt, die sowohl dem elektronischen Übergang II→0 als auch I→0 zugeordnet werden können.

6.5 Untersuchungen an [Ir(L1)₂(acac)]

6.5.1 Photophysik bei Raumtemperatur und bei 77 K

Als spektroskopische Einführung werden in diesem Kapitel die photophysikalischen Untersuchungen bei Raumtemperatur und 77 K an dem Komplex [Ir(L1)₂(acac)] vorgestellt. Sie lassen bereits erste Schlüsse über die Natur des emittierenden Triplett-Zustands T₁ zu. Abbildung 69 zeigt das Absorptionsspektrum und die beiden 300 K-Emissionsspektren bei verschiedenen Anregungswellenlängen des Komplexes in Dichlormethan (DCM). Die Zuordnung der Absorptionsbanden in Abbildung 69 erfolgt analog der Zuordnung der Banden des Absorptionsspektrums, die für den Komplex [Ir(thpy)₂(acac)] in Kapitel 6.4.1 gegeben wurde. Bei den intensiven Banden bei Wellenlängen kleiner ≈ 360 nm (27780 cm⁻¹) handelt es sich hauptsächlich um Absorptionen aus dem S₀-Zustand zu ¹LC (¹ππ*)-Zuständen des cyclometallisierenden Liganden. Ein Maximum findet sich bei 297 nm (33670 cm⁻¹), eine Schulter bei 326 nm (30670 cm⁻¹). Die niederenergetischeren Banden zwischen ≈ 365 nm und ≈ 500 nm (27400 cm⁻¹ - 20000 cm⁻¹) können hauptsächlich Übergängen aus dem S₀-Grundzustand in angeregte ¹MLCT (¹dπ*)-Zustände zugewiesen werden. Entsprechende Banden findet man bei 390 nm (25640 cm⁻¹), 420 nm (23810 cm⁻¹, Schulter) und 470 nm (21280 cm⁻¹). Weiterhin kann eine schwache Absorptionsbande im Wellenlängenbereich von ≈ 505 nm bis ≈ 600 nm (19800 cm⁻¹ - 16670 cm⁻¹) gefunden werden. Sie wird erst durch eine Vergrößerung des Absorptionsspektrums in diesem Bereich sichtbar und ihr Maximum liegt bei 566 nm (17670 cm⁻¹). Die Bande zeigt einen deutlichen spektralen Überlapp mit der Bande höchster Energie des Emissionsspektrums bei 586 nm (17065 cm⁻¹), weshalb die beiden Peaks dem elektronischen S₀↔T₁ Übergang zugeordnet werden können.

In Abbildung 69 sind 300 K-Emissionsspektren des Komplexes [Ir(L1)₂(acac)] bei Anregung im UV mit $\lambda_{\text{exc}} = 375$ nm (gestricheltes Emissionsspektrum) und bei Anregung in die ¹MLCT-Bande mit $\lambda_{\text{exc}} = 470$ nm (durchgezogenes Emissionsspektrum) wiedergegeben.

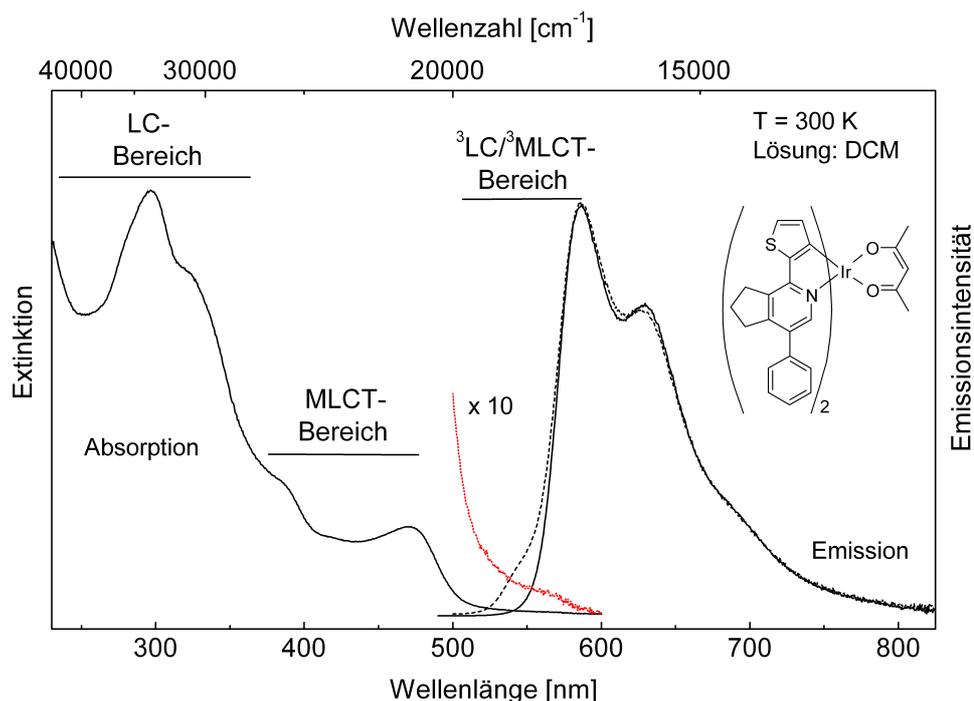


Abbildung 69: Absorptions- und Emissionsspektrum von $[\text{Ir}(\text{L}1)_2(\text{acac})]$ in DCM bei $T = 300$ K ($c \approx 10^{-5}$ mol/L). Die Anregung des Emissionsspektrums (durchgezogene Linie) erfolgte bei $\lambda_{\text{exc}} = 470$ nm, die des gestrichelt abgebildeten Emissionsspektrums bei $\lambda_{\text{exc}} = 375$ nm. Die gepunktet dargestellte Linie zeigt das um den Faktor 10 vergrößerte Absorptionsspektrum im Bereich der energetisch tiefstliegenden angeregten Zustände. Die Zuordnung der Banden zu LC- und MLCT-Zuständen/Übergängen dient nur als grober Anhaltspunkt, da LC- und MLCT-Zustände miteinander mischen können.

Ein Vergleich beider Spektren zeigt, dass das UV angeregte Emissionsspektrum auf der blauen Flanke eine zusätzliche Schulter bei 540 nm (18520 cm^{-1}) aufweist. Regt man hingegen in die $^1\text{MLCT}$ -Bande des Komplexes an, tritt diese Schulter im Emissionsspektrum nicht mehr auf. Daraus und in Kombination mit Anregungsspektren, die auf der Schulter bei 540 nm und auf dem Emissionsmaximum bei 630 nm detektiert wurden, kann man schließen, dass es sich bei der Schulter bei 540 nm um eine Verunreinigung des Komplexes handelt. Diese Zuordnung wird durch Lebensdauermessungen bei verschiedenen Detektionsenergien, bei denen man ein unterschiedliches Abklingverhalten findet, bekräftigt (nicht abgebildet). Die im Folgenden behandelten Emissionsspektren bei $T = 300$ K und $T = 77$ K werden aus diesem Grund bei einer Anregung in die $^1\text{MLCT}$ -Bande des Komplexes registriert. Es

sein noch angemerkt, dass die Absorptionen der Verunreinigung bei Wellenlängen kleiner 400 nm (25000 cm^{-1}) auftreten und im Absorptionsspektrum zusammen mit den Absorptionen des Komplexes registriert werden. Dadurch wird das oben vorgestellte Absorptionsspektrum geringfügig verfälscht.

Das Emissionsspektrum bei $T = 300\text{ K}$ ist ähnlich dem Komplex $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ wenig strukturiert. Die Bande des Emissionsmaximums findet man bei 586 nm (17065 cm^{-1}) und sie kann wieder dem homogen verbreiterten elektronischen Ursprung des T_1 -Zustands zugeordnet werden. Ein zusätzliches Maximum und eine Schulter findet man bei 630 nm (15870 cm^{-1}) und 700 nm (14290 cm^{-1}). Die Bande bei 630 nm weist einen energetischen Abstand relativ zur Bande des $T_1 \rightarrow S_0$ Übergangs von $\approx 1195\text{ cm}^{-1}$ auf, was andeutet, dass es sich bei dieser Bande um eine Überlagerung mehrerer Schwingungssatelliten handelt.

Kühlt man die Probe auf $T = 77\text{ K}$, kommt es aufgrund einer geringeren homogenen Verbreiterung der Linien zu einer Verschmälerung der Banden sowohl im Anregungs- als auch im Emissionsspektrum (siehe Abbildung 70) [41].

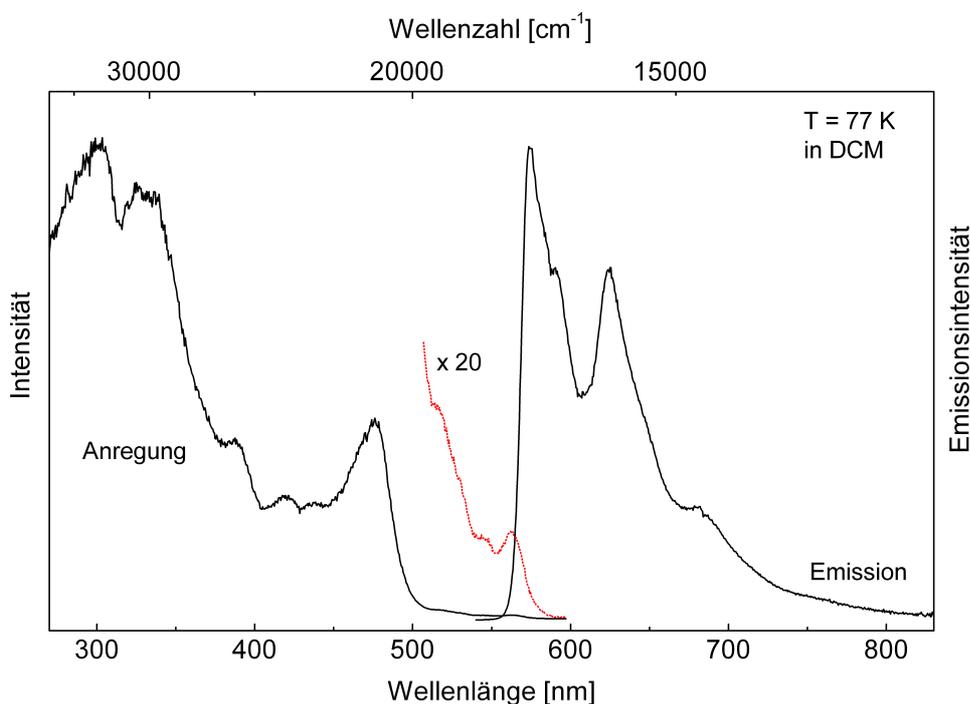


Abbildung 70: Anregungs- und Emissionsspektrum von $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ in DCM bei $T = 77\text{ K}$ ($c \approx 10^{-5}\text{ mol/L}$). Die Detektion des Anregungsspektrums erfolgte bei $\lambda_{\text{det}} = 624\text{ nm}$, die Anregung des Emissionsspektrums bei $\lambda_{\text{exc}} = 470\text{ nm}$. Die gepunktete Linie zeigt das Anregungsspektrum im Bereich der energetisch tiefstliegenden angeregten Zustände.

Im Anregungsspektrum findet man den elektronischen $S_0 \rightarrow T_1$ Übergang bei 562 nm (17790 cm^{-1}) und zwei weitere bei dieser Temperatur auflösbare Absorptionen. Bei ihnen handelt es sich wiederum um überlappende Schwingungssatelliten sowie Kombinationen und/oder Progressionen von Schwingungssatelliten zum rein elektronischen $S_0 \rightarrow T_1$ Übergang. Ihre energetischen Abstände von der 0-0-Linie betragen ca. 559 cm^{-1} und 1590 cm^{-1} . Das Emissionsmaximum bei $T = 77 \text{ K}$ liegt bei 574 nm (17420 cm^{-1}). Die Halbwertsbreite der Bande des elektronischen $T_1 \rightarrow S_0$ Übergangs beträgt $\approx 700 \text{ cm}^{-1}$. Bezogen auf das Anregungsspektrum ist der elektronische Ursprung um $\approx 370 \text{ cm}^{-1}$ Stokes verschoben. Auf den elektronischen $T_1 \rightarrow S_0$ Übergang folgen Schwingungssatelliten im Abstand von ca. 500 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} und 2757 cm^{-1} .

Bei $T = 300 \text{ K}$ zeigt der Komplex $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ eine starke Lumineszenz. Die Emissionsquantenausbeute in entgastem DCM beträgt $\phi_{\text{PL}} = 0.41$ und in N_2 -gespültem PMMA $\phi_{\text{PL}} = 0.55$. In entgastem DCM wurde die Emissionslebensdauer zu $\tau \approx 5.8 \mu\text{s}$ bestimmt, in N_2 -gespültem PMMA zu $\tau \approx 5.6 \mu\text{s}$. Bei $T = 77 \text{ K}$ beträgt die Emissionslebensdauer in DCM $\tau \approx 5.2 \mu\text{s}$ (es können nur ungefähre Angaben bezüglich der Emissionslebensdauern gemacht werden, da das Abklingen nicht monoexponentiell ist). Tabelle 12 fasst wichtige photophysikalische Daten nochmals zusammen.

Tabelle 12: Zusammenstellung photophysikalischer Daten von $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ in Dichlormethan (DCM) und PMMA. Zur Bestimmung der Emissionslebensdauer wurde die Probe gepulst mit $\lambda_{\text{exc}} = 372 \text{ nm}$ angeregt, der Fehler beträgt $\pm 0.5 \mu\text{s}$.

	DCM 300 K	DCM 77 K	PMMA 300 K
$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$	586	574	584
$\tau [\mu\text{s}]$	≈ 5.8	≈ 5.2	≈ 5.6
ϕ_{PL}	0.41	—	0.55

Die im Vergleich zu den bereits in den Kapiteln 6.1 - 6.3 diskutierten Pt(II)-Komplexe deutlich schlechter aufgelösten Spektren in Kombination mit relativ kurzen Emissionslebensdauern bei Raumtemperatur und bei $T = 77$ K sind ein Hinweis auf einen emittierenden T_1 -Zustand, der in erster Linie 3LC mit signifikanten ${}^{1,3}MLCT$ -Beimischungen ist. Ein noch größerer Anteil an MLCT-Charakter hingegen würde wegen der resultierenden stärkeren Elektron-Phonon-Kopplung und einem verstärkten Auftreten von niederenergetischen Metall-Ligand-Schwingungen ($\bar{\nu} < 600$ cm^{-1}) zu noch weniger gut aufgelösten Spektren führen [41, 79, 136].

6.5.2 Tieftemperaturspektrum und elektronische Ursprünge

Die Abbildung 71 zeigt das bei $\lambda_{\text{exc}} = 478$ nm ($\bar{\nu}_{\text{exc}} = 20920$ cm^{-1}) angeregte Emissionsspektrum des Komplexes $[\text{Ir}(\text{L}1)_2(\text{acac})]$ in polykristallinem DCM ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) bei $T = 1.2$ K. Das Tieftemperaturemissionsspektrum besteht aus zwei wenig intensiven Linien bei 17057 cm^{-1} (Einbaulage A) und 17276 cm^{-1} (Einbaulage B) sowie einer sehr intensiven Untergrundemission, die ein Indiz für die sehr starke inhomogene Verteilung der $[\text{Ir}(\text{L}1)_2(\text{acac})]$ -Komplexe im gefrorenen DCM ist. Die Halbwertsbreiten der Linien betragen ≈ 6 cm^{-1} . Bei den beiden Linien bei $T = 1.2$ K, die als Einbaulage A und Einbaulage B bezeichnet werden, handelt es sich um die jeweiligen elektronischen 0-0-Übergänge der T_1 -Unterniveaus I und II in den Grundzustand S_0 (siehe unten). Die Verteilung der Einbaulagen erstreckt sich über einen Bereich von ≈ 700 cm^{-1} . Die folgenden lagenselektiven Untersuchungen wurden an der Einbaulage B durchgeführt, da sie die intensivste der beiden Linien darstellt und mit ihr die besten Ergebnisse erzielt werden konnten.

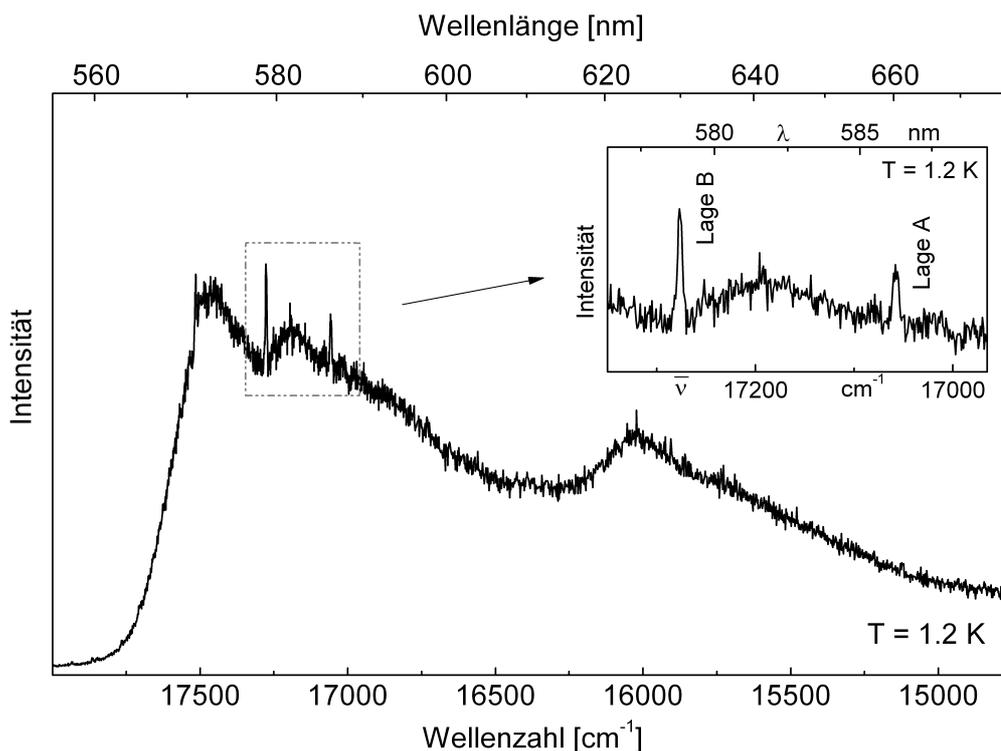


Abbildung 71: Emissionsspektrum von $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ in DCM ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$) bei $T = 1.2 \text{ K}$. Das Spektrum wurde bei $\lambda_{\text{exc}} = 478 \text{ nm}$ ($\bar{\nu}_{\text{exc}} = 20920 \text{ cm}^{-1}$) angeregt. Der Bereich der elektronischen 0-0-Übergänge (T_1 -Unterniveaus I/II \rightarrow Grundzustand S_0) der Einbaulage A bei 17057 cm^{-1} und der Einbaulage B bei 17276 cm^{-1} sind vergrößert dargestellt.

Abbildung 72 zeigt das lagenselektive Anregungs- und Emissionsspektrum im Bereich der elektronischen 0-0-Übergänge der Einbaulage B in DCM bei $T = 1.2 \text{ K}$. Das Anregungsspektrum wurde auf der Linie bei $\bar{\nu}_{\text{det}} = 17276 \text{ cm}^{-1}$ detektiert. Die Anregung des Emissionsspektrums erfolgte bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 17293 \text{ cm}^{-1}$. Die bei $T = 1.2 \text{ K}$ intensivste Emissionslinie bei 17276 cm^{-1} (Halbwertsbreite $\approx 5 \text{ cm}^{-1}$) wird als elektronischer Ursprung der Triplett-Unterniveaus I und II klassifiziert. Die beiden Zustände konnten aufgrund der bei den Anregungs- und Emissionsmessungen notwendigen großen Spaltbreiten nicht aufgelöst werden ($\Delta E_{\text{II,I}} \leq 5 \text{ cm}^{-1}$). Diese Zuordnung wird durch detektierbare Spin-Gitter-Relaxationseffekte bekräftigt (siehe Kapitel 6.5.3). Die Linie im Anregungsspektrum bei 17293 cm^{-1} (Halbwertsbreite $\approx 2 \text{ cm}^{-1}$) wird dem elektronischen Übergang aus dem Grundzustand in das Triplett-Unterniveau III zugeordnet. Aus dem Anregungs- und Emissionsspektrum ergibt sich somit eine

Nullfeldaufspaltung von $\Delta E_{\text{III,II}} \approx 17 \text{ cm}^{-1}$. Außerdem findet man im Anregungsspektrum sowie im Emissionsspektrum eine schwache Bande im energetischen Abstand von 22 cm^{-1} zum jeweiligen elektronischen Ursprung. Da dieser Peak sowohl in Anregung als auch in Emission auftritt und im für Vibrationen des Komplexes im Matrixkäfig typischen Bereich liegt, wird diese Bande einem lokalen Phononensatelliten zugeordnet.

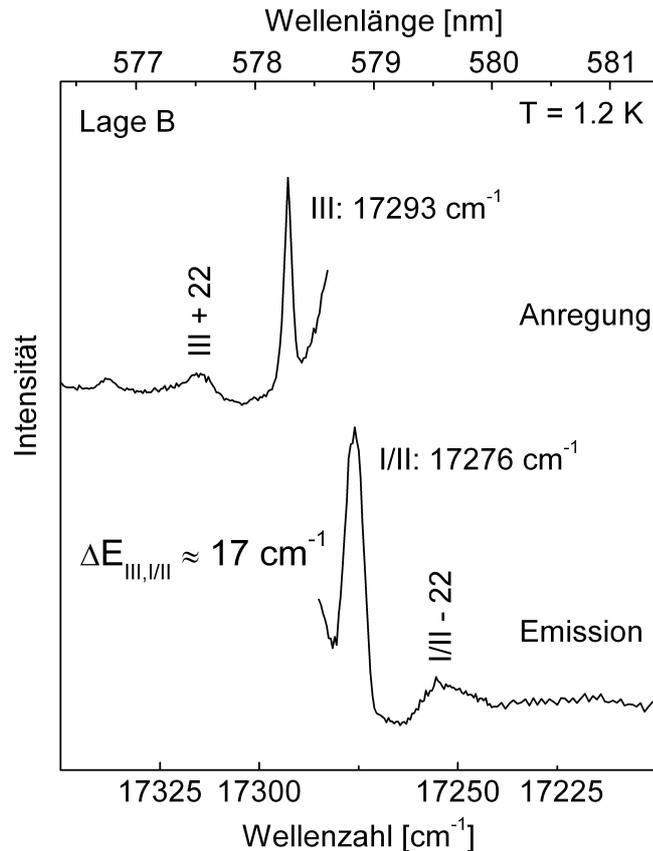


Abbildung 72: Lagenselektives Anregungs- und Emissionsspektrum im Bereich der elektronischen 0-0-Übergänge der Einbaulage B von $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ in DCM ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$) bei $T = 1.2 \text{ K}$. Das Anregungsspektrum wurde bei $\bar{\nu}_{\text{det}} = 17276 \text{ cm}^{-1}$ (I/II \rightarrow 0 Übergänge) detektiert. Die Anregung des Emissionsspektrums erfolgte bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 17293 \text{ cm}^{-1}$ (0 \rightarrow III Übergang). Das Anregungsspektrum ist nicht intensitätskorrigiert bezüglich der Charakteristik des Laserfarbstoffs (C 153).

6.5.3 Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer

Abbildung 73 zeigt die Abklingkurven der Einbaulage B von $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ in DCM bei verschiedenen Temperaturen. Die Anregung erfolgte selektiv bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 17293 \text{ cm}^{-1}$ ($0 \rightarrow \text{III}$ Übergang), die Detektion selektiv bei $\bar{\nu}_{\text{det}} = 17276 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{I/II} \rightarrow 0$ Übergänge).

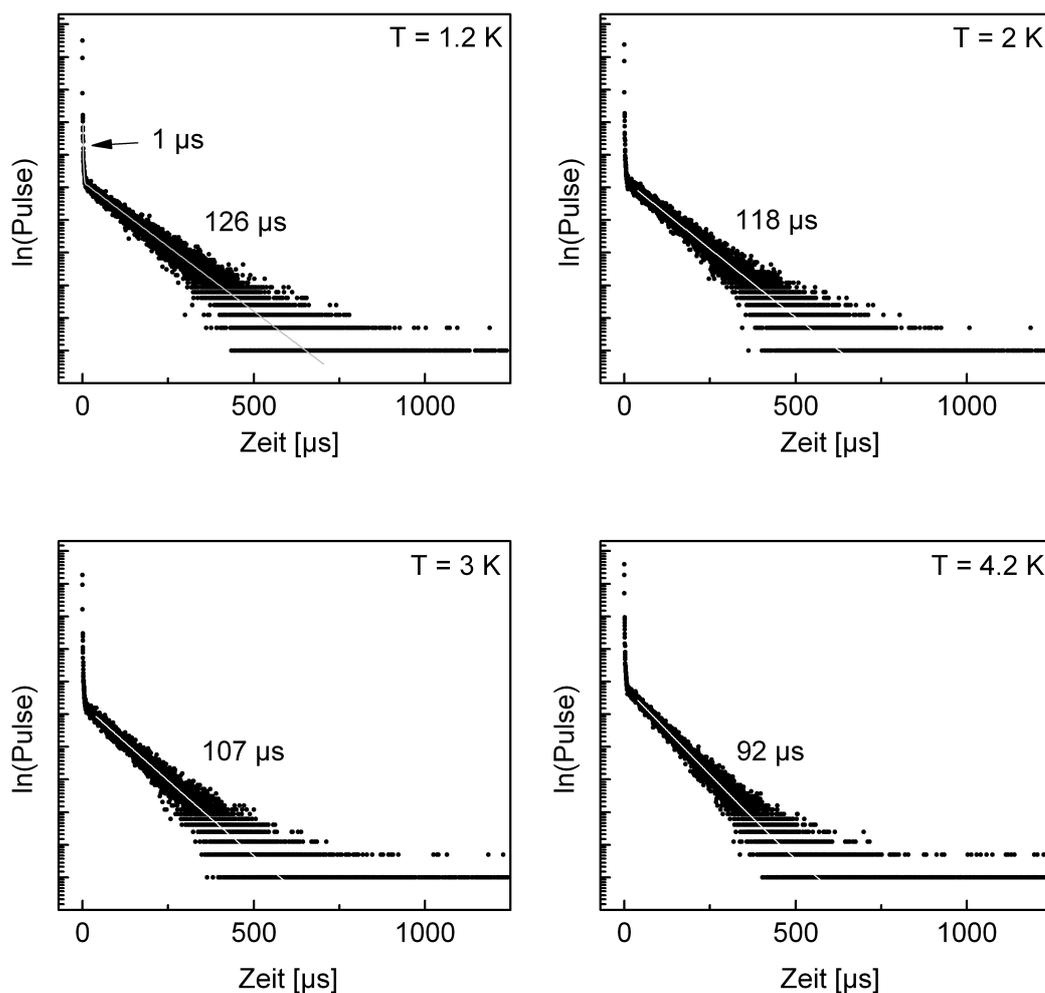


Abbildung 73: Abklingkurven der Einbaulage B des Komplexes $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ in DCM ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$) bei verschiedenen Temperaturen. Die Anregung erfolgte bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 17293 \text{ cm}^{-1}$ ($0 \rightarrow \text{III}$ Übergang), die Detektion bei $\bar{\nu}_{\text{det}} = 17276 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{I/II} \rightarrow 0$ Übergänge).

Wie die kurzen Komponenten in den Abklingkurven zeigen, befinden sich die Zustände II und I unmittelbar nach dem Anregungspuls aufgrund langsamer Spin-Gitter-

Relaxation zwischen den beiden Zuständen nicht im schnellen thermischen Gleichgewicht. Mit Gleichung (46) und der Desaktivierungsrate des Zustands II in den Grundzustand (siehe unten) kann die Zeitkonstante der Spin-Gitter-Relaxation zwischen den Triplett-Unterniveaus II und I bei $T = 1.2$ K zu $\tau_{II,I}^{\text{SLR}} \approx 1 \mu\text{s}$ berechnet werden. Bei der langlebigen Komponente in den Abklingkurven handelt es sich um die Gesamtemissionslebensdauer des Systems im thermischen Gleichgewicht (Systemlebensdauer), die sich nach einer zeitlichen Verzögerung von einigen μs nach der Anregung des Komplexes einstellt. Mit zunehmender Temperatur ändert sich das Abklingverhalten aufgrund wachsender Spin-Gitter-Relaxationsraten zwischen den Triplett-Unterniveaus, und die Zeitkonstanten der Abklingkurven werden kleiner. Beispielsweise beträgt bei $T = 1.2$ K die Systemlebensdauer $126 \mu\text{s}$, bei $T = 4.2$ K noch $92 \mu\text{s}$. Eine vollständige Thermalisierung des Systems kann im hier untersuchten Temperaturbereich nicht beobachtet werden.

Durch die Temperaturabhängigkeit der Systemlebensdauer können die Lebensdauern bzw. die Übergangsraten der Triplett-Unterniveaus I, II und III in den Grundzustand bestimmt werden. Auch kann damit die energetische Aufspaltung der Triplett-Unterniveaus I und II abgeschätzt werden, die durch spektroskopische Messungen nicht bestimmt werden kann. In Abbildung 74 ist die Temperaturabhängigkeit der Systemlebensdauer im Bereich $1.2 \text{ K} \leq T \leq 4.2 \text{ K}$ aufgetragen. Die durchgezogene Linie stellt den Fit nach Gleichung (43) (Drei-Niveau-Fitfunktion) an die experimentellen Daten dar. Der aus den hochaufgelösten Spektren bekannte Wert $\Delta E_{III,II} \approx 17 \text{ cm}^{-1}$ wurde bei der Anpassung als konstant angenommen und nicht variiert. Aus dem Fit ergeben sich für die Einbaulage B des Komplexes $[\text{Ir}(\text{L}1)_2(\text{acac})]$ in DCM folgende Werte:

$$\tau_I = (130 \pm 4) \mu\text{s}$$

$$\tau_{II} = (64 \pm 4) \mu\text{s}$$

$$\tau_{III} = (2.1 \pm 0.5) \mu\text{s}$$

$$\Delta E_{II,I} = (3.0 \pm 0.5) \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E_{III,II} = 17 \text{ cm}^{-1}$$

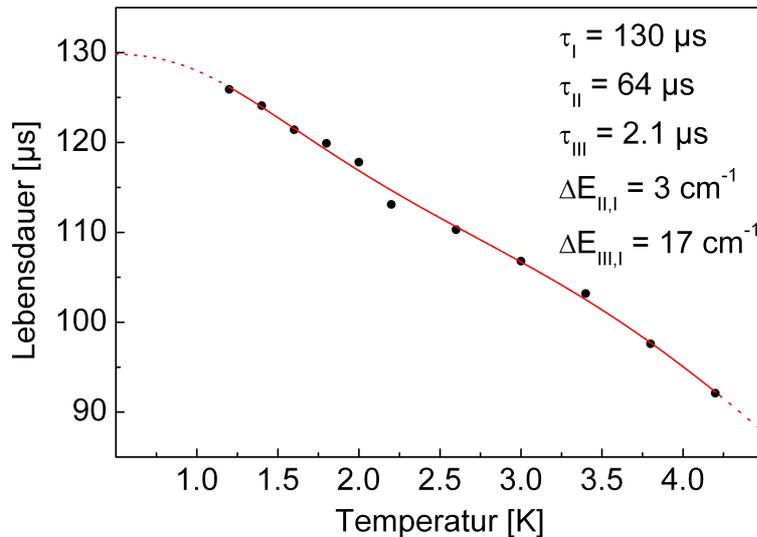


Abbildung 74: Temperaturabhängigkeit der Systemlebensdauer der Einbaulage B von $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ in DCM ($c \approx 10^{-5}$ mol/L). Die Anregung erfolgte bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 17293$ cm^{-1} ($0 \rightarrow \text{III}$ Übergang), die Detektion bei $\bar{\nu}_{\text{det}} = 17276$ cm^{-1} ($\text{I/II} \rightarrow 0$ Übergänge). Die durchgezogene Linie beschreibt den Fit an die experimentellen Daten.

Der für τ_{I} aus dem Fit erhaltene Wert von $\tau_{\text{I}} = 130$ μs liegt etwas über dem Wert der langen Komponente der Abklingkurve bei $T = 1.2$ K, was auf eine thermische Rückbesetzung des Zustands II aus dem Zustand I bei $T = 1.2$ K hinweist. Aus dem Fit ergibt sich für die energetische Aufspaltung der Zustände I und II ein Wert von $\Delta E_{\text{II/I}} = 3.0$ cm^{-1} . Dieser Wert liegt in einem Bereich, den man aufgrund der beobachteten Spin-Gitter-Relaxation bei $T = 1.2$ K erwarten würde und kann somit als sinnvoll angesehen werden.

6.5.4 Energieniveauschema

Abbildung 75 zeigt das aus den spektroskopischen Untersuchungen erhaltene Energieniveauschema der Einbaulage B des Komplexes $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ in DCM. Die verbreiterte Linie der elektronischen 0-0-Übergänge der Zustände I und II und dem Grundzustand findet man bei 17276 cm^{-1} . Die beiden Zustände konnten aufgrund der

bei den Messungen notwendigen großen Spaltbreiten (Auflösung $\approx 5 \text{ cm}^{-1}$) jedoch nicht spektral aufgelöst werden. Die Linie des elektronischen 0-0-Übergangs zwischen dem Triplett-Unterniveau III und dem Grundzustand liegt bei 17293 cm^{-1} . Die gesamte Nullfeldaufspaltung der Zustände III und I/II des emittierenden Triplets beträgt somit $\Delta E_{\text{III,II}} \approx 17 \text{ cm}^{-1}$. Mittels der Temperaturabhängigkeit der Systemlebensdauer konnte jedoch die energetische Aufspaltung der Zustände II und I zu $\Delta E_{\text{II,I}} \approx 3 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt werden. Die Emissionslebensdauern der drei Triplett-Unterniveaus wurden zu $\tau_{\text{I}} = 130 \text{ }\mu\text{s}$, $\tau_{\text{II}} = 64 \text{ }\mu\text{s}$ und $\tau_{\text{III}} = 2.1 \text{ }\mu\text{s}$ bestimmt. Die Zeitkonstante der Spin-Gitter-Relaxation zwischen den Zuständen II und I wurde zu $\tau_{\text{II,I}}^{\text{SLR}} \approx 1 \text{ }\mu\text{s}$ bestimmt. Neben den Linien der 0-0-Übergänge der Triplett-Unterniveaus konnte im Anregungs- und Emissionsspektrum ein lokaler Phononensatellit im energetischen Abstand von 22 cm^{-1} zur jeweiligen 0-0-Linie gefunden werden.

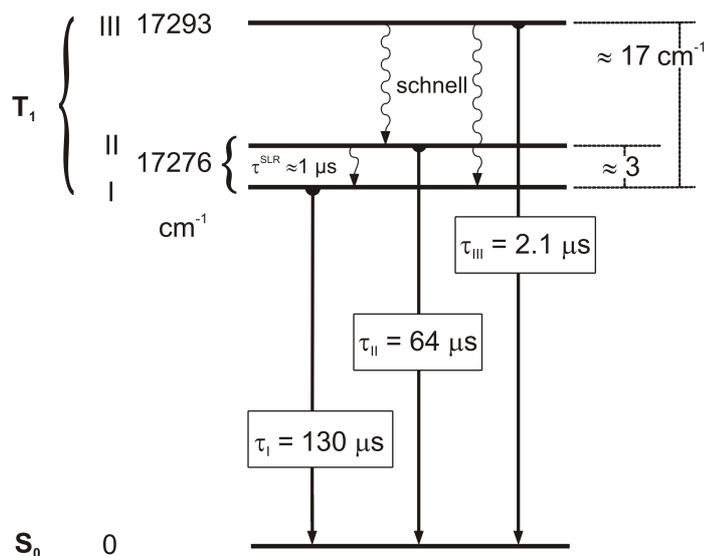


Abbildung 75: Energieniveauschema der Einbaulage B von $[\text{Ir}(\text{L}1)_2(\text{acac})]$ in DCM ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$).

Anhand der Nullfeldaufspaltung, die sich aus den spektroskopischen Untersuchungen ergibt, kann der emittierende T_1 -Zustand des Komplexes $[\text{Ir}(\text{L}1)_2(\text{acac})]$ in DCM als überwiegend ^3LC mit signifikanten MLCT-Beimischungen klassifiziert werden [41].

7 Charakterisierung der Übergänge und vergleichende Diskussion von Komplexen

In diesem Kapitel werden die emittierenden Triplet-Zustände der untersuchten Komplexe $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$, $[\text{Pt}(\text{L1})(\text{acac})]$, $[\text{Pt}(\text{L2})(\text{acac})]$, $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ und $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ anhand der aus den jeweiligen hochaufgelösten Spektren zugänglichen Nullfeldaufspaltung des emittierenden Triplets klassifiziert. Weiterhin werden die $T_1 \rightarrow S_0$ Übergangsenergien der drei Pt(II)- bzw. der zwei Ir(III)-Komplexe miteinander verglichen, und es wird auf Substitutionseffekte eingegangen. Außerdem wird vergleichend auf die beiden Pt(II)/Ir(III)-"Pärchen" $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]/[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ und $[\text{Pt}(\text{L1})(\text{acac})]/[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ bezüglich der photophysikalischen Eigenschaften des emittierenden T_1 -Zustands eingegangen. In Tabelle 13 sind die wichtigsten photophysikalischen Daten aus den spektroskopischen Untersuchungen an den in dieser Arbeit untersuchten cyclometallierten Pt(II)- und Ir(III)-Komplexen zusammengestellt.

Klassifizierung der emittierenden T_1 -Zustände der untersuchten Komplexe

Die Größe der aus den hochaufgelösten Spektren bestimmaren Nullfeldaufspaltung stellt einen charakteristischen Wert dar, der als Maß für den MLCT-Charakter (d-Orbital-Anteil des Zentralions) des emittierenden Triplet-Zustands herangezogen werden kann (siehe Kapitel 3.2) [41, 83, 158, 159]. Von Yersin et al. wurde ein Ordnungsschema für Triplet-Emitter nach der Größe ihrer Nullfeldaufspaltung entwickelt, welches eine Klassifizierung des emittierenden T_1 -Zustands bezüglich des $^{1,3}\text{MLCT}$ -Anteils in den Wellenfunktionen des angeregten Triplet-Zustands ermöglicht [40, 41, 79, 85]. Dabei wird eine größere Nullfeldaufspaltung durch einen größeren MLCT-Charakter des emittierenden T_1 -Zustands hervorgerufen [41]. Der emittierende Triplet-Zustand von Komplexen mit Nullfeldaufspaltungen kleiner einigen cm^{-1} ist vornehmlich einem Triplet mit ^3LC ($^3\pi\pi^*$)-Charakter zuzuordnen. Die T_1 -Zustände von Komplexen mit Nullfeldaufspaltungen im mittleren Bereich bis etwa 50 cm^{-1} stellen keine reinen ^3LC -Zustände mehr dar, und ihr ^3LC -Zustand ist bereits signifikant durch Beimischung höher liegender $^{1,3}\text{MLCT}$ -Zustände gestört. Bei Emittern mit Nullfeldaufspaltungswerten größer etwa 50 cm^{-1} ist der emittierende Zustand

weitgehend von $^3\text{MLCT}$ -Charakter (mit LC-Anteilen) [41, 85]. Aus den hochaufgelösten Spektren ergab sich für den Komplex $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ in *n*-Oktan eine Nullfeldaufspaltung von $\Delta E_{\text{III,I}} = 4.3 \text{ cm}^{-1}$. Der T_1 -Zustand kann somit anhand des Ordnungsschemas als hauptsächlich ^3LC mit geringen $^{1,3}\text{MLCT}$ -Beimischungen klassifiziert werden. Die Nullfeldaufspaltungen der Komplexe $[\text{Pt}(\text{L1})(\text{acac})]$ (Einbaulage A) und $[\text{Pt}(\text{L2})(\text{acac})]$ (Einbaulage A) in *n*-Oktan wurden zu $\Delta E_{\text{III,I}} \leq 1 \text{ cm}^{-1}$ (experimentelle Auflösung) bestimmt. Folglich ist ihr emittierender Triplett-Zustand jeweils überwiegend von ^3LC -Charakter mit sehr geringen $^{1,3}\text{MLCT}$ -Beimischungen. Wahrscheinlich sind die $^{1,3}\text{MLCT}$ -Beimischungen bei diesen beiden Komplexen, aufgrund ihrer kleineren Nullfeldaufspaltungen verglichen mit $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ noch geringer als im Falle von $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$. Die Nullfeldaufspaltung des Komplexes $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ (Einbaulage A) in DCM beträgt $\Delta E_{\text{III,I}} = 33 \text{ cm}^{-1}$, was auf einen T_1 -Zustand schließen lässt, der bereits signifikante $^{1,3}\text{MLCT}$ -Beimischungen zum ^3LC -Zustand aufweist. Ähnliches gilt für den Komplex $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ (Einbaulage B), dessen Nullfeldaufspaltung in DCM zu $\Delta E_{\text{III,IV}} \approx 17 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt wurde. Dieser Wert zeigt, dass der T_1 -Zustand der Einbaulage A dieses Komplexes wiederum hauptsächlich ^3LC -Charakter aufweist und signifikante $^{1,3}\text{MLCT}$ -Beimischungen enthält, die jedoch etwas geringer als für den T_1 -Zustand des $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ -Komplexes sein sollten.

Tabelle 13: Zusammenstellung photophysikalischer Daten aus den spektroskopischen Untersuchungen an den in dieser Arbeit untersuchten cyclometallierten Pt(II)- und Ir(III)-Komplexen. Die Strukturformeln der Komplexe können Abbildung 1 entnommen werden.

	[Pt(thpy) (acac)] ^a	[Pt(L1) (acac)] ^a	[Pt(L2) (acac)] ^a	[Ir(thpy) ₂ (acac)] ^b	[Ir(L1) ₂ (acac)] ^b
$\lambda_{\max}(300\text{ K})$ [nm] ^c	559	578	621	567	586
$\tau(300\text{ K})$ [μs] ^c	21	19	7.3	6.4	≈ 5.8
$\phi_{\text{PL}}(300\text{ K})$ ^c	0.46	0.34	0.05	0.38	0.41
$\lambda_{\max}(77\text{ K})$ [nm]	556	582	618	560	574
$\tau(77\text{ K})$ [μs]	21	20	9.4	6.1	≈ 5.2
$0 \leftrightarrow \text{I}$ [cm^{-1}]	17993.7	} 17199 ^f	} 16150 ^f	17538.5	} 17276 ^g
$0 \leftrightarrow \text{II}$ [cm^{-1}]	} 17998 ^d			17542	
$0 \leftrightarrow \text{III}$ [cm^{-1}]				17571.5	
$\Delta E_{\text{II,I}}$ [cm^{-1}]	4.3	} ≤ 1	} ≤ 1	3.5	≈ 3
$\Delta E_{\text{III,I}}$ [cm^{-1}]	4.3			33	≈ 17
τ_{I} [μs]	156	103	27	113	130
τ_{II} [μs]	} 7.4 ^e	27	27	35	64
τ_{III} [μs]		7.6	4	1.5	2.1
$\tau(1.5\text{ K}, 10\text{ T})$ [μs]	24	21.5	8.5	—	—
gemessen in PMMA					
$\lambda_{\max}(300\text{ K})$ [nm] ^h	558	574	620	566	584
$\tau(300\text{ K})$ [μs] ^h	19	17	6.0	5.8	≈ 5.6
$\phi_{\text{PL}}(300\text{ K})$ ^h	0.5	0.35	0.1	0.67	0.55

^a Gemessen in *n*-Oktan.

^b Gemessen in Dichlormethan.

^c In entgaster Lösung gemessen.

^d Die Triplet-Unterniveaus II und III konnten nicht aufgelöst werden, ihre Aufspaltung ist $\leq 1\text{ cm}^{-1}$.

^e Die Triplet-Unterniveaus II und III konnten nicht aufgelöst werden, es konnte nur eine Gesamtlebensdauer beider Zustände ermittelt werden.

^f Die Triplet-Unterniveaus I, II und III konnten nicht aufgelöst werden, ihre Aufspaltung ist $\leq 1\text{ cm}^{-1}$.

^g Die Triplet-Unterniveaus I und II konnten nicht aufgelöst werden.

^h Gemessen in N₂-gespültem PMMA.

Substitutionseffekte

Die cyclometallierten Pt(II)-Komplexe [Pt(thpy)(acac)], [Pt(L1)(acac)] und [Pt(L2)(acac)] weisen als gemeinsame Merkmale das 2-(2-Thienyl)pyridin-Fragment als Grundgerüst des chromophoren Liganden sowie Acetylacetonat (acac) als Hilfsliganden auf. Vergleicht man die $S_0 \leftrightarrow T_1$ Übergangsenergien, die bei tiefen Temperaturen aus den hochaufgelösten Spektren bestimmt wurden (vgl. Tabelle 13), so stellt man eine zunehmende Rotverschiebung der $S_0 \leftrightarrow T_1$ Übergangsenergie vom unsubstituierten Mutterkomplex über [Pt(L1)(acac)] hin zu [Pt(L2)(acac)] fest. Der $S_0 \leftrightarrow T_1$ Übergang von [Pt(L1)(acac)] (Einbaulage A) ist dabei um $\approx 800 \text{ cm}^{-1}$, der $S_0 \leftrightarrow T_1$ Übergang von [Pt(L2)(acac)] (Einbaulage A) um $\approx 1850 \text{ cm}^{-1}$, bezogen auf die Lage des II/III \leftrightarrow 0 Übergangs (17998 cm^{-1}) der unsubstituierten Verbindung [Pt(thpy)(acac)], rotverschoben. Entsprechende Trends findet man auch bei $T = 300 \text{ K}$ und $T = 77 \text{ K}$. Erklärt werden kann die Rotverschiebung, indem man zum einen die Delokalisation und zum anderen Donor-/Akzeptor-Effekte in Betracht zieht, die durch die verschiedenen Substituenten am 2-(2-Thienyl)pyridin-Grundgerüst induziert werden. Bei allen drei Komplexen sind die Grenzorbitale, die für den $S_0 \rightarrow T_1$ Übergang von entscheidender Bedeutung sind, auf dem jeweiligen cyclometallierten Liganden thpy, L1 bzw. L2 lokalisiert. Wie aus DFT-Rechnungen hervorgeht, kommt es beim elektronischen $S_0 \rightarrow T_1$ Übergang zu einer Verschiebung von Elektronendichte vom elektronenreichen Thienyl-Fragment hin zum Pyridin-Fragment des cyclometallisierenden Liganden, welches einen Elektronenmangel aufweist [37, 125, 155]. Folglich erwartet man, dass der jeweilige aromatische bzw. heteroaromatische Substituent am Pyridin-Ring des 2-(2-Thienyl)pyridin-Grundgerüsts aufgrund einer aus der Substitution resultierenden zunehmenden Delokalisation des LUMOs, welche den Aryl- bzw. Heteroaryl-Substituenten einbezieht, das jeweilige LUMO etwas stärker stabilisiert als das zugehörige HOMO. Die etwas ausgeprägtere energetische Absenkung des LUMOs bezogen auf das zugehörige HOMO hat somit die Rotverschiebung des $S_0 \leftrightarrow T_1$ Übergangs zur Folge. Bei dem Komplex [Pt(L1)(acac)] sollte die energetische Stabilisierung des LUMOs geringer ausfallen, als dies bei [Pt(L2)(acac)] der Fall ist, da der L1-Ligand eine zusätzliche Cyclopenteno-Gruppe am Pyridin-Ring aufweist. Diese Gruppe zwingt den Phenyl-Substituenten am Pyridin-Ring, eine weniger planare Konformation einzunehmen, was die Delokalisation des LUMOs behindert und sich somit in einer geringeren Rotverschiebung des $S_0 \leftrightarrow T_1$ Übergangs äußert [125, 155].

Weiterhin sollte die Cyclopenteno-Gruppe aufgrund ihres Elektronen-Donor-Charakters die Grenzorbitale des Komplexes [Pt(L1)(acac)] noch zusätzlich destabilisieren, was auch eine verminderte Rotverschiebung des $S_0 \leftrightarrow T_1$ Übergangs zur Folge hat. Anhand dieser drei Komplexe wird deutlich, dass man durch eine geeignete Wahl von Substituenten am 2-(2-Thienyl)pyridin-Grundgerüst die Energie des T_1 -Zustands und somit die Farbe des emittierten Lichts über einen weiten Bereich variieren kann (siehe auch [125]).

Die bei den cyclometallisierenden Liganden unterschiedlichen Substituenten haben neben der Verschiebung der energetischen Lage des jeweiligen $T_1 \rightarrow S_0$ Übergangs noch weitere Auswirkungen auf die Eigenschaften des angeregten Zustands. Wie aus Tabelle 13 hervorgeht, beeinflussen die Substitutionen auch die Emissionslebensdauer des jeweiligen Komplexes. Mit zunehmender energetischer Absenkung der T_1 -Energie in der Reihe [Pt(thpy)(acac)], [Pt(L1)(acac)] und [Pt(L2)(acac)] kommt es zu einer deutlichen Verkürzung der Emissionslebensdauern. Bei Raumtemperatur in PMMA beträgt die Emissionslebensdauer für [Pt(thpy)(acac)] 19 μs , für [Pt(L1)(acac)] 17 μs und für [Pt(L2)(acac)] 6 μs . Wie ebenfalls aus Tabelle 13 entnommen werden kann, geht mit der Verkürzung der Emissionslebensdauer auch eine Verringerung der Emissionsquantenausbeute einher. Bei 300 K in PMMA verringert sich die Emissionsquantenausbeute mit zunehmender Rotverschiebung der $T_1 \rightarrow S_0$ Übergangsenergie von 50 % im Falle von [Pt(thpy)(acac)] auf 10 % bei [Pt(L2)(acac)], dem am röttesten emittierenden Komplex. Dieser Trend, sowohl für die Emissionslebensdauer als auch für die Emissionsquantenausbeute, kann auf die *energy gap law* (Gleichung (53) mit $\alpha, \beta = \text{Konstanten}$) zurückgeführt werden, d.h. auf die mit abnehmender Energiedifferenz $\Delta E(T_1-S_0)$ zunehmende Bedeutung der nicht-radiativen Rate k^{nr} in der Desaktivierung des jeweiligen angeregten Zustands T_1 [77, 160-163].

$$k^{\text{nr}} = \alpha e^{-\beta \Delta E(T_1-S_0)} \quad (53)$$

Mit kleiner werdendem $\Delta E(T_1-S_0)$ nimmt entsprechend der *energy gap law* k^{nr} zu. Gleichzeitig hat ein kleiner werdendes $\Delta E(S_0-T_1)$ eine Abnahme der radiativen Rate k^{r} des Übergangs zur Folge [41, 162, 163]. Das heißt, eine zunehmende Rotverschiebung der Emission bewirkt eine Zunahme von k^{nr} ([Pt(thpy)(acac)]: $k^{\text{nr}} = 2.63 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$; [Pt(L1)(acac)]: $k^{\text{nr}} = 3.83 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$; [Pt(L2)(acac)]: $k^{\text{nr}} = 1.5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) und eine Abnahme

von k^r ([Pt(thpy)(acac): $k^r = 2.63 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$; [Pt(L1)(acac)]: $k^r = 2.06 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$; [Pt(L2)(acac)]: $k^r = 1.67 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) und sowohl die Emissionslebensdauer τ als auch die Emissionsquantenausbeute ϕ_{PL} nehmen ab (siehe Gleichung (3) und (2)).

Weiterhin kann im Falle der beiden substituierten Komplexe [Pt(L1)(acac)] und [Pt(L2)(acac)] nicht ausgeschlossen werden, dass die größere räumliche Ausdehnung der Wellenfunktionen, die den jeweiligen Substituenten mit einschließt, zu einer stärkeren Kopplung der elektronischen Struktur des angeregten Komplexes und seiner Umgebung führt. Dies könnte dann zusätzlich eine ausgeprägtere strahlungslose Desaktivierung des angeregten Zustands bezogen auf den unsubstituierten Komplex zur Folge haben [155].

Die Erklärungen, die für die cyclometallierten Pt(II)-Komplexe gegeben wurden, gelten in gleicher Weise auch für die beiden cyclometallierten Ir(III)-Komplexe. Die Rotverschiebung der energetischen Lage des $T_1 \rightarrow S_0$ Übergangs um $\approx 280 \text{ cm}^{-1}$ (III \rightarrow 0 Übergang) von [Ir(L1)₂(acac)] bezogen auf den unsubstituierten Komplex [Ir(thpy)₂(acac)] kann auch hier analog zu den Pt(II)-Komplexen mit der aus der Phenyl-Substitution sich ergebenden stärkeren Delokalisation des LUMOs und der daraus resultierenden energetischen Stabilisierung erklärt werden. Die kleinere Emissionslebensdauer und Emissionsquantenausbeute von [Ir(L1)₂(acac)] verglichen mit [Ir(thpy)₂(acac)] in PMMA bei Raumtemperatur (siehe Tabelle 13) folgt auch hier wieder aus der durch die Rotverschiebung des $T_1 \rightarrow S_0$ Übergangs hervorgerufenen Zunahme von k^{nr} ([Ir(thpy)₂(acac)]: $k^{\text{nr}} = 5.71 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$; [Ir(L1)₂(acac)]: $k^{\text{nr}} = 8.03 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) bzw. der Abnahme von k^r ([Ir(thpy)₂(acac)]: $k^r = 1.16 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$; [Ir(L1)₂(acac)]: $k^r = 9.82 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$). Bei [Ir(L1)₂(acac)] kann auch wie im Falle der substituierten Pt(II)-Komplexe nicht ausgeschlossen werden, dass die durch die Substitutionen hervorgerufene größere räumliche Ausdehnung der Wellenfunktionen zu einer stärkeren Kopplung der elektronischen Struktur des angeregten Komplexes und seiner Umgebung führt, was wiederum eine ausgeprägtere strahlungslose Desaktivierung des angeregten Zustands zur Folge haben könnte.

Pt(II)/Ir(III)-“Pärchen“

Bei den beiden Pt(II)/Ir(III)-“Pärchen“ [Pt(thpy)(acac)]/[Ir(thpy)₂(acac)] und [Pt(L1)(acac)]/[Ir(L1)₂(acac)] sind jeweils der chromophore Ligand sowie der Hilfsligand gleich. Die Komplexe eines “Pärchens“ unterscheiden sich durch das

Zentralion, wobei auch die Spin-Bahn-Kopplungskonstanten des Pt(II)- und Ir(III)-Zentrums sehr ähnlich sind ($\xi(\text{Pt}) = 4481 \text{ cm}^{-1}$, $\xi(\text{Ir}) = 3909 \text{ cm}^{-1}$, Ref. [86] S. 339 - 340). Vergleicht man jedoch die Eigenschaften der emittierenden T_1 -Zustände eines "Pärchens" miteinander, so stellt man große Unterschiede fest (siehe auch Tabelle 13). Die gesamte Nullfeldaufspaltung von $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ in *n*-Oktan beträgt $\Delta E_{\text{III,I}} = 4.3 \text{ cm}^{-1}$. In PMMA ($T = 300 \text{ K}$) wurde die Emissionsquantenausbeute dieses Komplexes zu $\phi_{\text{PL}} = 0.5$ und die Emissionslebensdauer zu $\tau = 19 \text{ }\mu\text{s}$ bestimmt. Daraus ergibt sich in PMMA bei $T = 300 \text{ K}$ eine radiative Rate $k^r = 2.63 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ und eine nicht-radiative Rate von $k^{\text{nr}} = 2.63 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Bei dem entsprechenden Ir(III)-Komplex $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ hingegen beträgt die gesamte Nullfeldaufspaltung der Einbaulage A in DCM $\Delta E_{\text{III,I}} = 33 \text{ cm}^{-1}$. Die Emissionsquantenausbeute in PMMA bei $T = 300 \text{ K}$ wurde zu $\phi_{\text{PL}} = 0.67$ und die Emissionslebensdauer zu $\tau = 5.8 \text{ }\mu\text{s}$ bestimmt. Für k^r ergibt sich ein Wert von $1.16 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, für k^{nr} von $5.71 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Bei $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ handelt es sich also um einen Emittier, dessen T_1 -Zustand hauptsächlich ^3LC mit geringen $^{1,3}\text{MLCT}$ -Beimischungen ist, bei $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ um einen Emittier mit einem hauptsächlich ^3LC T_1 -Zustand, der aber signifikante $^{1,3}\text{MLCT}$ -Beimischungen aufweist [41]. Darüber hinaus ist die radiative Rate des Ir(III)-Komplexes etwa um den Faktor 4.4 größer als die des Pt(II)-Komplexes, was sich auch in der höheren Emissionsquantenausbeute und der kürzeren Emissionslebensdauer des Ir(III)-Komplexes bezogen auf die Pt(II)-Verbindung widerspiegelt (in PMMA bei $T = 300 \text{ K}$).

Ein ähnliches Verhalten findet man auch bei dem zweiten Pt(II)/Ir(III)-"Pärchen". Die Nullfeldaufspaltung der Einbaulage A von $[\text{Pt}(\text{L1})(\text{acac})]$ in *n*-Oktan ist $\Delta E_{\text{III,I}} \leq 1 \text{ cm}^{-1}$, die Emissionsquantenausbeute in PMMA bei $T = 300 \text{ K}$ beträgt $\phi_{\text{PL}} = 0.35$, und die Emissionslebensdauer wurde zu $\tau = 17 \text{ }\mu\text{s}$ bestimmt. Mit den Werten für ϕ_{PL} und τ ergibt sich $k^r = 2.06 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ und $k^{\text{nr}} = 3.83 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Die Nullfeldaufspaltung der Einbaulage B von $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ in DCM beträgt $\Delta E_{\text{III,II}} \approx 17 \text{ cm}^{-1}$. In PMMA bei $T = 300 \text{ K}$ wurde ϕ_{PL} zu 0.55 und τ zu $\approx 5.6 \text{ }\mu\text{s}$ bestimmt. Daraus ergibt sich $k^r = 9.82 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ und $k^{\text{nr}} = 8.03 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Auch bei diesen beiden Komplexen ist der emittierende T_1 -Zustand des Pt(II)-Komplexes aufgrund seiner Nullfeldaufspaltung von $\Delta E_{\text{III,I}} \leq 1 \text{ cm}^{-1}$ überwiegend ^3LC mit nur sehr geringen $^{1,3}\text{MLCT}$ -Beimischungen, der T_1 -Zustand des Ir(III)-Komplexes ist mit einer Nullfeldaufspaltung von $\Delta E_{\text{III,II}} \approx 17 \text{ cm}^{-1}$ wiederum hauptsächlich ^3LC , jedoch mit signifikanten $^{1,3}\text{MLCT}$ -Beimischungen [41]. Die

radiative Rate des Ir(III)-Komplexes ist etwa um den Faktor 4.8 größer als die des Pt(II)-Komplexes und dementsprechend ist auch, bezogen auf den Pt(II)-Komplex, die Emissionsquantenausbeute größer und die Emissionslebensdauer kürzer (in PMMA bei $T = 300$ K).

Wie aus der Gegenüberstellung der entsprechenden Pt(II)- und Ir(III)-Komplexe eindeutig hervorgeht, unterscheiden sich die Komplexe eines "Pärchens" in ihren photophysikalischen Eigenschaften stark. Dies spiegelt sich beispielsweise in der Größe der Nullfeldaufspaltung als auch in der Größe der radiativen Rate k^r und somit in der Emissionsquantenausbeute und der Emissionslebensdauer wider. Bei beiden "Pärchen" weist jeweils der verzerrt oktaedrisch koordinierte Ir(III)-Komplex die deutlich besseren Emissionseigenschaften (beispielsweise eine größere Emissionsquantenausbeute und eine kürzere Emissionslebensdauer), bezogen auf den entsprechenden verzerrt quadratisch-planar koordinierten Pt(II)-Komplex, auf.

Wie in einer Reihe von Untersuchungen gezeigt wurde, können die Eigenschaften eines überwiegend $^3\text{LC } T_1$ -Zustands durch indirekte Spin-Bahn-Kopplung beschrieben werden [41, 83, 85, 155, 164]. In diesem Fall erfolgt die Zumischung von höher liegenden $^1,^3\text{MLCT}$ -Zuständen zum emittierenden ^3LC -Zustand über einen zweistufigen Mechanismus. Dabei koppelt im ersten Schritt der tiefstliegende ^3LC -Zustand über *configuration interaction* (Konfigurationswechselwirkung, CI) mit höher liegenden $^3\text{MLCT}$ -Zuständen, während im zweiten Schritt die $^3\text{MLCT}$ -Zustände mit $^1\text{MLCT}$ -Zuständen über Spin-Bahn-Kopplung mischen. Eine Voraussetzung für den zweiten Schritt der Kopplung ist, dass verschiedene d-Orbitale an den mischenden $^3\text{MLCT}$ - und $^1\text{MLCT}$ -Zuständen beteiligt sind [41, 85]. Dieser zweistufige Mechanismus stabilisiert die drei Triplet-Unterniveaus unterschiedlich stark und daraus resultiert die Nullfeldaufspaltung des ^3LC -Zustands. Auch werden die radiativen Raten k^r der Triplet-Unterniveaus durch diesen Kopplungsmechanismus bestimmt. Es sei angemerkt, dass die indirekten Spin-Bahn-Kopplungspfade einen weniger starken Einfluss auf die Nullfeldaufspaltung und die radiativen Raten des T_1 -Zustands haben, verglichen mit direkter Spin-Bahn-Kopplung im Falle eines $^3\text{MLCT}$ -Zustands, da bei indirekter Spin-Bahn-Kopplung bei der Mischung zwei Matrixelemente sowie zwei Energienenner auftreten, die die photophysikalischen Eigenschaften des T_1 -Zustands bestimmen [83, 85]. Direkte Spin-Bahn-Kopplung ist im Falle eines $^3\text{LC } T_1$ -Zustands

sehr ineffektiv, da der ^3LC -Zustand über direkte Spin-Bahn-Kopplung nicht mit ^1LC - und $^1\text{MLCT}$ -Zuständen mischen kann [83, 85].

Die experimentell beobachteten Unterschiede in den photophysikalischen Eigenschaften der Komplexe eines "Pärchens" können im Wesentlichen durch die verschiedenen Koordinationsgeometrien der Liganden um die Pt(II)- und Ir(III)-Zentren erklärt werden. Pt(II)-Komplexe mit d^8 -Elektronenkonfiguration weisen eine verzerrt quadratisch-planare Koordination auf, Ir(III)-Komplexe mit d^6 -Elektronenkonfiguration eine verzerrt oktaedrische Koordination (siehe auch Kapitel 5). Die verschiedenen Koordinationsgeometrien führen zu unterschiedlichen energetischen Aufspaltungsmustern sowie Energiedifferenzen zwischen den besetzten d- und π -Orbitalen des jeweiligen Pt(II)- und Ir(III)-Komplexes eines "Pärchens" [41, 83, 85]. Verglichen mit verzerrt quadratisch-planar koordinierten Verbindungen sind im Falle einer verzerrt oktaedrischen Koordination die besetzten d-Orbitale des Zentralions wesentlich weniger stark energetisch aufgespalten. Diese weniger starke energetische Aufspaltung der d-Orbitale hat kleinere Energiedifferenzen zwischen den aus den verschiedenen besetzten d-Orbitalen sich ergebenden $^3\text{MLCT}$ - und $^1\text{MLCT}$ -Zuständen zur Folge. Somit ist im Falle eines verzerrt oktaedrisch koordinierten Ir(III)-Zentralions die Spin-Bahn-Kopplung aufgrund der deutlich kleineren Energienenner $\Delta E(^1\text{MLCT}_1-^3\text{MLCT}_2)$ wesentlich effektiver, bezogen auf den entsprechenden verzerrt quadratisch-planar koordinierten Pt(II)-Komplex [41, 83, 85]. Dies spiegelt sich auch in den Ergebnissen der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an den beiden Pt(II)/Ir(III)-"Pärchen" wider. Bei beiden "Pärchen" ist, aufgrund der durch die verzerrt oktaedrische Koordination hervorgerufenen effektiveren Spin-Bahn-Kopplung, die Nullfeldaufspaltung sowie die radiative Rate und damit auch die Emissionsquantenausbeute des Ir(III)-Komplexes (in PMMA bei $T = 300\text{ K}$) deutlich größer als bei dem entsprechenden verzerrt quadratisch-planar koordinierten Pt(II)-Komplex.

8 Experimentalteil

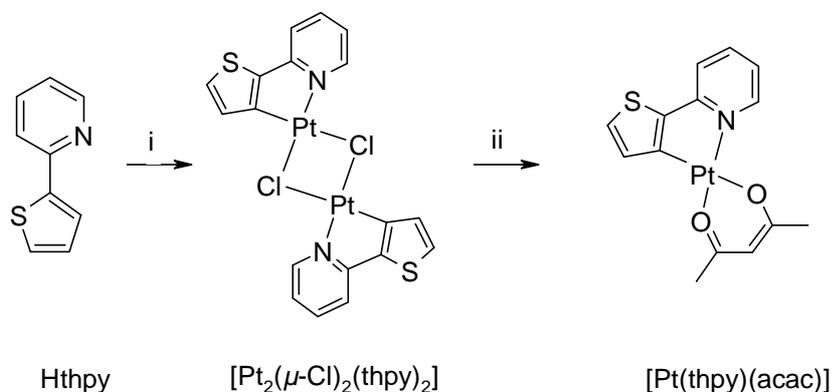
8.1 Synthese cyclometallierter Pt(II)-Komplexe

In diesem Kapitel werden die Synthesen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten cyclometallierten Pt(II)-Komplexe beschrieben. Alle Komplexe werden aus $K_2[PtCl_4]$ und den jeweiligen Liganden dargestellt. Als cyclometallisierende Liganden kommen zum Einsatz: 2-(2-Thienyl)pyridin (im Folgenden abgekürzt als Hthpy für die protonierte Form bzw. thpy für die deprotonierte Form), 5-Phenyl-2-(2-thienyl)cyclopenteno[c]pyridin (HL1 für die protonierte Form bzw. L1 für die deprotonierte Form) und 5,2-Bis(2-thienyl)pyridin (HL2 für die protonierte Form bzw. L2 für die deprotonierte Form). Weitere Einzelheiten bezüglich der Synthese der Liganden HL1 und HL2 finden sich in [125, 165]. Die Reaktionen werden unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt, um die oxidative und thermische Stabilität der Zwischenstufen bei höheren Temperaturen zu gewährleisten [37]. Es werden zwei verschiedene Synthesestrategien angewandt, um zum einen $[Pt(thpy)(acac)]$ ($acac =$ Acetylacetonat) und zum anderen die beiden Komplexe $[Pt(L1)(acac)]$ und $[Pt(L2)(acac)]$ mit den substituierten Thienylpyridin-Liganden herzustellen.

$[Pt(thpy)(acac)]$ wird modifiziert nach [37] dargestellt (vgl. Schema 1). Dabei wird der Reaktionsschritt, der zum binuklearen Komplex $[Pt_2(\mu-Cl)_2(thpy)_2]$ führt, bei max. $60^\circ C$ und nicht wie von Brooks et al. [37] beschrieben bei $80^\circ C$ durchgeführt. Dies bewirkt, dass sich $K_2[PtCl_4]$ nicht zersetzt und kein Pt(0) oder Platin(II)oxid entsteht, was für die Ausbeute dieser Reaktion eine entscheidende Rolle spielt. $[Pt_2(\mu-Cl)_2(thpy)_2]$ wird entsprechend der Literaturvorschrift mit Acetylaceton weiter zu $[Pt(thpy)(acac)]$ umgesetzt.

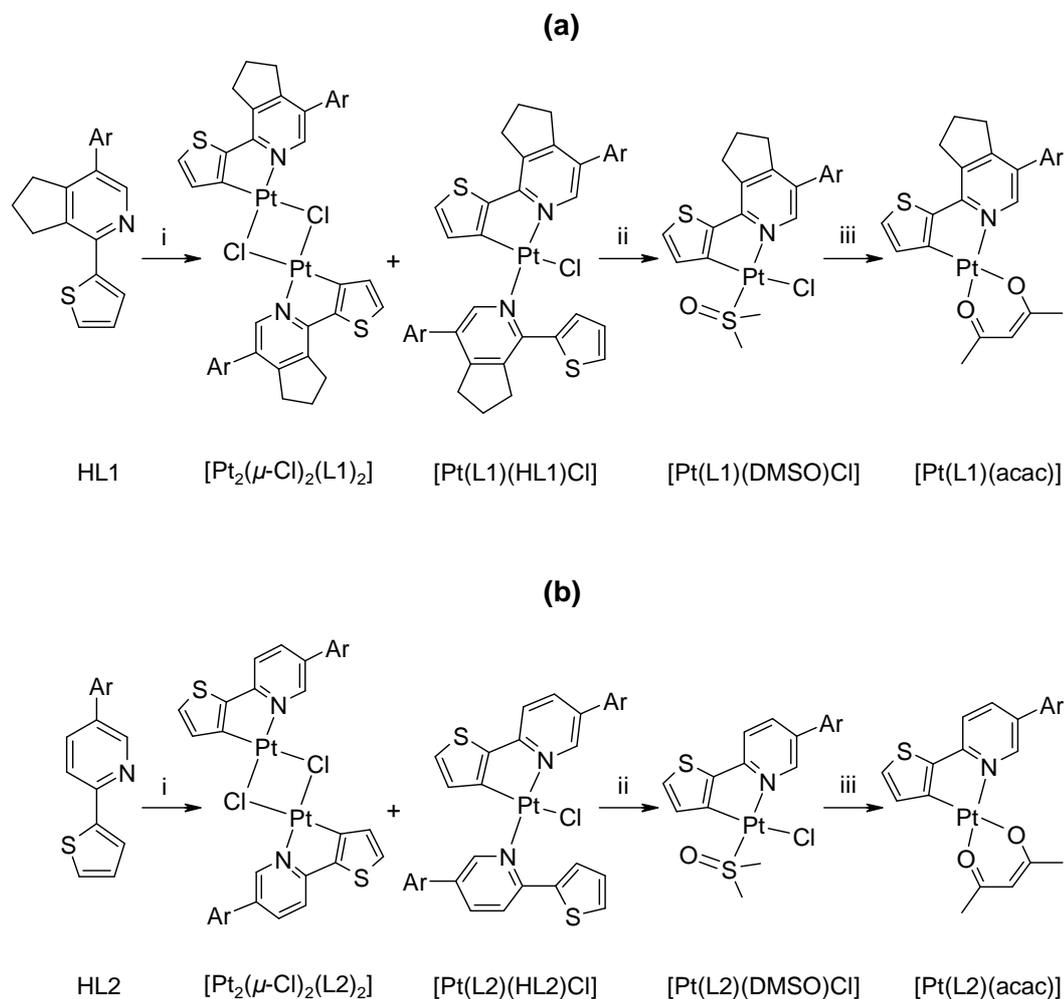
Die Komplexe $[Pt(L1)(acac)]$ und $[Pt(L2)(acac)]$ werden dargestellt, wie in [125] beschrieben. In der Literatur findet man häufig, dass die Reaktion von $K_2[PtCl_4]$ mit einem 2.5 molaren Überschuss an cyclometallisierendem Ligand ausschließlich zum binuklearen Komplex, z.B. $[Pt_2(\mu-Cl)_2(thpy)_2]$ wie oben beschrieben, oder zum mononuklearen Komplex (z.B. $[Pt(thpy)(Hthpy)Cl]$) führt [37, 166, 167]. Von

Schema 1: Synthese von $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ nach [37]. Reagenzien und Reaktionsbedingungen: (i) $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, 3:1 Mischung 2-Ethoxyethanol/Wasser, 60 °C, 16 h; (ii) Acetylaceton, Na_2CO_3 , 2-Ethoxyethanol, 100°C, 16 h.



Kozhevnikov et al. wurde gefunden, dass die Reaktion von $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ mit einem 2.5 molaren Überschuss der hier verwendeten Liganden HL (HL = HL1 bzw. HL2) in Essigsäure eine Mischung aus mononuklearem Komplex $[\text{Pt}(\text{L})(\text{HL})\text{Cl}]$ und binuklearem Komplex $[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{L})_2]$ liefert (vgl. Schema 2). Setzt man $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ hingegen mit der äquimolaren Menge an Ligand HL um, erhält man ausschließlich den relativ schlecht löslichen binuklearen Komplex $[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{L})_2]$ [125]. Das mono- und/oder binukleare Produkt werden dann durch Refluxieren in Dimethylsulfoxid (DMSO) in den entsprechenden gut löslichen DMSO-Komplex überführt. Der resultierende $[\text{Pt}(\text{L})(\text{DMSO})(\text{Cl})]$ -Komplex wird isoliert und gereinigt. Die gewünschte $[\text{Pt}(\text{L})(\text{acac})]$ -Zielverbindung erhält man durch Reaktion des jeweiligen $[\text{Pt}(\text{L})(\text{DMSO})(\text{Cl})]$ -Komplexes mit Natriumacetylacetonat ($[\text{Na}(\text{acac})]$) in hohen Ausbeuten (vgl. Schema 2).

Schema 2: Synthese von $[\text{Pt}(\text{L})(\text{acac})]$ ($\text{L} = \text{L1}$ bzw. L2) nach [125]. Reagenzien und Reaktionsbedingungen: (i) $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, Essigsäure, $70\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h; (ii) DMSO, Rückfluss, 10 min; (iii) Natriumacetylacetonat, Aceton, $50\text{ }^\circ\text{C}$, 12 h; (a) $\text{Ar} = \text{Phenyl}$; (b) $\text{Ar} = 2\text{-Thienyl}$.



8.1.1 $[\text{Pt}(2\text{-(2-thienyl)pyridinato-N,C}^3\text{'})](\text{acac})$: $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$

$[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{thpy})_2]$ (modifiziert hergestellt nach [37]): Zu einer Lösung von $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (415 mg, 1.00 mmol) in 2-Ethoxyethanol/Wasser (30 mL, Volumenverhältnis 3:1) gibt man unter Rühren 2-(2-Thienyl)pyridin (403 mg, 2.50 mmol). Die Reaktionsmischung wird unter Stickstoff 16 h bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Beim Abkühlen der Reaktionsmischung

fällt das binukleare Produkt aus, das abgesaugt und getrocknet wird. Das Produkt wird, ohne es weiter zu reinigen, umgesetzt.

Summenformel: $C_{18}H_{12}N_2Cl_2Pt_2S_2$ (781.50 g/mol)
Ausbeute: 211 mg (54 %)

[Pt(thpy)(acac)] (hergestellt nach [37]): Zu einer Lösung von $[Pt_2(\mu-Cl)_2(thpy)_2]$ (156 mg, 0.20 mmol) in 2-Ethoxyethanol (10 mL) gibt man unter Rühren Na_2CO_3 (212 mg, 2.00 mmol) und Acetylaceton (60 mg, 0.60 mmol). Man rührt die Reaktionsmischung unter Stickstoff 16 h bei 100 °C. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Dichlormethan als Elutionsmittel gereinigt. Das gereinigte Produkt liegt in Form orange-roter Kristalle vor. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch langsame Diffusion von Methanol in eine konzentrierte Dichlormethan-Lösung des Komplexes.

Summenformel: $C_{14}H_{13}NO_2PtS$ (454.40 g/mol)
Ausbeute: 51 mg (28 %)
Massenspektrometrie: EI-MS, $m/z = 454.3 (M^+)$, $355.3 (M^+ - acac)$, $227.2 (M^{2+})$

8.1.2 **[Pt(5-phenyl-2-(2-thienyl)cyclopenteno[c]pyridinato-N,C^{3'})(acac)]: [Pt(L1)(acac)]**

[Pt(L1)(DMSO)Cl] (hergestellt nach [125]): Zu einer Lösung des cyclometallisierenden Liganden 5-Phenyl-2-(2-thienyl)cyclopenteno[c]pyridin (277 mg, 1.00 mmol) in Essigsäure (30 mL) gibt man unter Rühren eine Lösung von $K_2[PtCl_4]$ (415 mg, 1.00 mmol) in Wasser (1 mL). Die Reaktionsmischung wird unter Stickstoff 24 h bei 70 °C gerührt. Das ausgefallene Chlor-verbrückte binukleare Zwischenprodukt wird abfiltriert, mit Essigsäure (5 mL) und Ethanol (5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur trockenen Verbindung gibt man DMSO (2 mL) und refluxiert für 10 min unter Stickstoff. Lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen, fällt das

Rohprodukt aus. Das Präzipitat wird abfiltriert und mit DMSO (1 mL) und Aceton (3 mL) gewaschen.

Summenformel:	$C_{20}H_{20}ClNOPtS_2$ (585.04 g/mol)
Ausbeute:	478 mg (82 %)
Elementaranalyse:	$C_{20}H_{20}ClNOPtS_2$ (585.04 g/mol)
	ber.: C 41.06, H 3.45, N 2.39
	gef.: C 40.90, H 3.31, N 2.42
1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$):	$\delta = 2.22$ (m, 2H, $^3J_{HH}$ 7.5 Hz)
	3.10 (t, 2H, $^3J_{HH}$ 7.5 Hz)
	3.15 (t, 2H, $^3J_{HH}$ 7.5 Hz)
	3.61 (s, 6H, $^3J_{HPt}$ 24.1 Hz)
	7.35 - 7.50 (m, 5H)
	7.71 (d, 1H, $^3J_{HH}$ 5.2 Hz, $^3J_{HPt}$ 18.3 Hz)
	9.23 (s, 1H, $^3J_{HH}$ 2.2 Hz, $^3J_{HPt}$ 37.8 Hz)

[Pt(L1)(acac)] (hergestellt nach [125]): Zu einer Mischung aus [Pt(L1)(DMSO)Cl] (117 mg, 0.20 mmol) und Aceton (20 mL) gibt man unter Rühren Natriumacetylacetonat-Monohydrat (280 mg, 2.00 mmol). Die Mischung wird 12 h bei 50 °C gerührt. Anschließend fällt man das Rohprodukt mit Wasser (50 mL) und isoliert es durch Filtration. Das Rohprodukt wird durch Waschen mit Wasser gereinigt und im Vakuum getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete orange-rote Kristalle erhält man durch langsame Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Dichlormethan-Lösung des Komplexes.

Summenformel:	$C_{23}H_{21}NO_2PtS$ (570.56 g/mol)
Ausbeute:	62 mg (54 %)
Massenspektrometrie:	EI-MS, $m/z = 571$ ($M + H^+$)
Elementaranalyse:	$C_{23}H_{21}NO_2PtS$ (570.56 g/mol)
	ber.: C 48.42, H 3.71, N 2.46
	gef.: C 48.21, H 3.82, N 2.31
1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$):	$\delta = 1.95$ (s, 3H)
	1.97 (s, 3H)

2.21 (m, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.6 Hz)
 3.09 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.6 Hz)
 3.22 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.6 Hz)
 5.46 (s, 1H)
 7.26 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ 4.8 Hz)
 7.35 - 7.50 (m, 5H)
 7.58 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ 4.8 Hz)
 8.68 (s, 1H, $^3J_{\text{HPt}}$ 37.7 Hz)

8.1.3 [Pt(5,2-bis(2-thienyl)pyridinato-N,C^{3'})(acac)]: [Pt(L2)(acac)]

[Pt(L2)(DMSO)Cl] (hergestellt nach [125]): Zu einer Lösung des cyclometallisierenden Liganden 5,2-Bis(2-thienyl)pyridin (243 mg, 1.00 mmol) in Essigsäure (30 mL) gibt man unter Rühren eine Lösung von $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (415 mg, 1.00 mmol) in Wasser (1 mL). Die Reaktionsmischung wird unter Stickstoff 24 h bei 70 °C gerührt. Das ausgefallene Chlor-verbrückte binukleare Zwischenprodukt wird abfiltriert, mit Essigsäure (5 mL) und Ethanol (5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur trockenen Verbindung gibt man DMSO (2 mL) und refluxiert für 10 min unter Stickstoff. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Der zurückbleibende Feststoff wird in Dichlormethan gelöst und säulenchromatographisch gereinigt (Silicagel, Dichlormethan).

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ClNOPtS}_3$ (551.01 g/mol)
 Ausbeute: 287 mg (52 %)
 Massenspektrometrie: EI-MS, $m/z = 551$ (M^+), 473 ($\text{M}^+ - \text{OSC}_2\text{H}_6$), 436 ($\text{M}^+ - \text{OSC}_2\text{H}_6 - \text{Cl}$)
 Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ClNOPtS}_3$ (551.01 g/mol)
 ber.: C 32.70, H 2.56, N 2.54
 gef.: C 32.54, H 2.70, N 2.47
 $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.61$ (s, 6H, $^3J_{\text{HPt}}$ 24.1 Hz)
 7.10 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ 5.2 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ 3.7 Hz)

7.34 - 7.39 (m, 4H)
7.61 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ 5.2 Hz)
7.88 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.2 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ 2.2 Hz)
9.59 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ 2.2 Hz, $^3J_{\text{HPt}}$ 37.4 Hz)

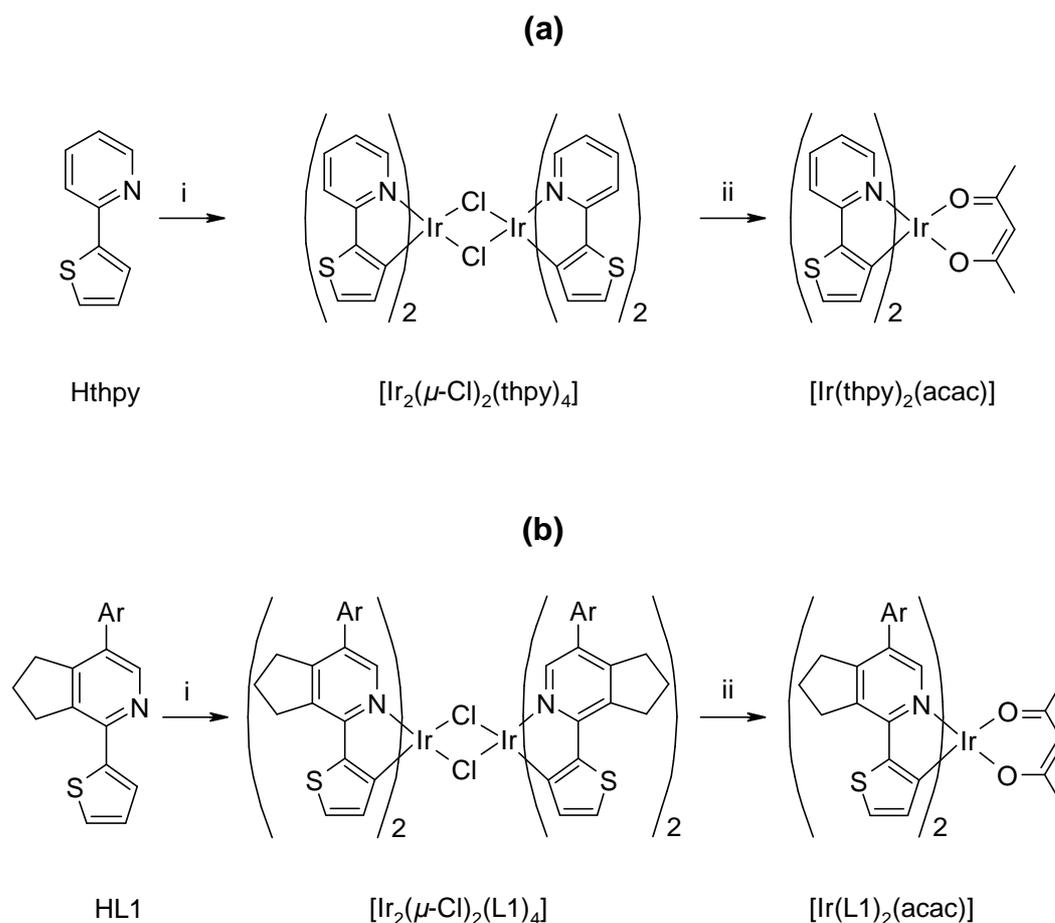
[Pt(L2)(acac)] (hergestellt nach [125]): Zu einer Mischung aus [Pt(L2)(DMSO)Cl] (110 mg, 0.20 mmol) und Aceton (20 mL) gibt man unter Rühren Natriumacetylacetonat-Monohydrat (280 mg, 2.0 mmol). Die Mischung wird 12 h bei 50 °C gerührt. Anschließend fällt man das Rohprodukt mit Wasser (50 mL) und isoliert es durch Abfiltrieren. Das Rohprodukt wird durch Waschen mit Wasser gereinigt und im Vakuum getrocknet.

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{PtS}_2$ (536.53 g/mol)
Ausbeute: 69 mg (64 %)
Massenspektrometrie: EI-MS, $m/z = 536$ (M^+), 437 ($\text{M}^+ - \text{acac}$)
Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{PtS}_2$ (536.53 g/mol)
ber.: C 40.30, H 2.82, N 2.61
gef.: C 40.43, H 2.97, N 2.70
 $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.97$ (s, 3H)
2.02 (s, 3H)
5.48 (s, 1H)
7.11 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ 5.2 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ 3.7 Hz)
7.18 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ 4.8 Hz)
7.27 (s, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.5 Hz)
7.31 - 7.34 (m, 2H)
7.48 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ 4.8 Hz)
7.83 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.5 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ 2.1 Hz)
9.09 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ 2.1 Hz, $^3J_{\text{HPt}}$ 42.1 Hz)

8.2 Synthese cyclometallierter Ir(III)-Komplexe

In diesem Kapitel werden die Synthesen der beiden untersuchten cyclometallierten Ir(III)-Komplexe dargestellt. Die Verbindungen werden aus $\text{IrCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ und den jeweiligen Liganden synthetisiert. Trotz der Luftstabilität der Ausgangsverbindungen und der Produkte werden alle Reaktionen in einer Inertgas-Atmosphäre durchgeführt, um die oxidative Stabilität der Zwischenstufen bei den zur Reaktion notwendigen hohen Temperaturen zu gewährleisten [157].

Schema 3: Synthese von (a) $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ und (b) $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ (Ar = Phenyl) nach [157, 168]. Reagenzien und Reaktionsbedingungen: (i) $\text{IrCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, 3:1 Mischung 2-Ethoxyethanol/Wasser, 8 h bei Raumtemperatur rühren, dann 24 h refluxieren; (ii) Acetylaceton, Na_2CO_3 , 2-Ethoxyethanol, bei (a) 48 h bei 80 °C bei (b) 12 - 15 h refluxieren.



Die Synthese der cyclometallierten Ir(III)-Komplexe erfolgt in zwei Schritten. Im ersten Schritt setzt man $\text{IrCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ mit 2.5 Äquivalenten des Liganden (HL = Hthpy oder HL1; vgl. Kapitel 8.1) um und erhält ein Chlor-verbrücktes Dimer der Form $[\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{L})_4]$ [157, 168]. Im zweiten Schritt spaltet man das Chlor-verbrückte Dimer mit Acetylaceton und erhält die gewünschten Komplexe der Form $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{acac})]$ [157]. In Schema 3 sind Reagenzien und Reaktionsbedingungen zusammengefasst.

8.2.1 $[\text{Ir}(2\text{-}(2\text{-thienyl)pyridinato-N,C}^3\text{'})_2(\text{acac})]: [\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$

$[\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{thpy})_4]$ (modifiziert hergestellt nach [157, 168]): Zu einer Lösung von $\text{IrCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (299 mg, 1.00 mmol) in 2-Ethoxyethanol/Wasser (30 mL, Volumenverhältnis 3:1) gibt man unter Rühren 2-(2-Thienyl)pyridin (403 mg, 2.50 mmol). Die Reaktionsmischung wird zunächst unter Stickstoff 8 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 24 h unter Stickstoff refluxiert. Der braun-gelbe Feststoff wird abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Man erhält die binukleare Verbindung als braun-gelbes Pulver.

Summenformel:	$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{S}_4$ (1096.21 g/mol)
Ausbeute:	285 mg (52 %)
Massenspektrometrie:	ES-MS, $m/z = 1061.1$ ($\text{M}^+ - \text{Cl}$), 554.1 ($\text{L}_2\text{Ir}^+ + \text{CH}_3\text{CN}$), 513.0 (L_2Ir^+)

$[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ (modifiziert hergestellt nach [157]): Eine Mischung aus $[\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{thpy})_4]$ (219 mg, 0.20 mmol), Acetylaceton (50 mg, 0.5 mmol) und Na_2CO_3 (212 mg, 2.00 mmol) in 2-Ethoxyethanol (60 mL) wird unter Stickstoff 48 h bei 80 °C gerührt. Der Fortschritt der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein orange-roter Feststoff aus. Das Präzipitat wird abgesaugt und mit Wasser, Hexan und Diethylether gewaschen. Der zurückbleibende Feststoff wird in Dichlormethan gelöst und mehrmals säulenchromatographisch gereinigt (neutrales Aluminiumoxid, Hexan/Dichlormethan). Das Produkt liegt in Form orange-roter Kristalle vor. Für die Röntgenstrukturanalyse

geeignete Kristalle erhält man durch langsame Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Dichlormethan-Lösung des Komplexes.

Summenformel: $C_{23}H_{19}N_2O_2IrS_2$ (611.78 g/mol)

Massenspektrometrie: EI-MS, $m/z = 612.2$ (M^+), 513.1 (M^+ - acac)

8.2.2 [Ir(5-phenyl-2-(2-thienyl)cyclopenteno[c]pyridinato-N,C^{3'})₂(acac)]: [Ir(L1)₂(acac)]

[Ir₂(μ-Cl)₂(L1)₄] (modifiziert hergestellt nach [157, 168]): Zu einer Lösung von IrCl₃ · *n* H₂O (299 mg, 1.00 mmol) in 2-Ethoxyethanol/Wasser (30 mL, Volumenverhältnis 3:1) gibt man unter Rühren 5-Phenyl-2-(2-thienyl)cyclopenteno[c]pyridin (694 mg, 2.50 mmol). Die Reaktionsmischung wird zunächst unter Stickstoff 8 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 24 h unter Stickstoff refluxiert. Der braun-gelbe Feststoff wird abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Man erhält die binukleare Verbindung als braun-gelbes Pulver.

Summenformel: $C_{72}H_{56}N_4Cl_2Ir_2S_4$ (1560.85 g/mol)

[Ir(L1)₂(acac)] (hergestellt nach [157]): Eine Mischung aus [Ir₂(μ-Cl)₂(L1)₄] (312 mg, 0.20 mmol), Acetylaceton (50 mg, 0.5 mmol) und Na₂CO₃ (212 mg, 2.00 mmol) in 2-Ethoxyethanol (60 mL) wird unter Stickstoff 12 bis 15 h refluxiert. Der Fortschritt der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein braun-gelber Feststoff aus. Das Präzipitat wird abgesaugt und mit Wasser, Hexan und Diethylether gewaschen. Der zurückbleibende Feststoff wird in Dichlormethan gelöst und säulenchromatographisch gereinigt (Silicagel, Dichlormethan).

Summenformel: $C_{41}H_{35}N_2O_2IrS_2$ (844.08 g/mol)

Massenspektrometrie: ES-MS, $m/z = 844.4$ (M^+), 745.3 (M^+ - acac)

8.3 Röntgenstrukturanalyse

Die für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle wurden mit einem Tropfen inerten Perfluorpolyether an einem Glasfaden auf dem Goniometerkopf des Diffraktometers fixiert. Die Datensammlung zur Kristallstrukturbestimmung für die Verbindungen [Pt(thpy)(acac)] und [Ir(thpy)₂(acac)] erfolgte auf einem STOE-IPDS Diffraktometer (mit Oxford Cryosystems Kühler). Die Daten für den Komplex [Pt(L1)(acac)] wurden auf einem Oxford Diffraction Gemini Ultra CCD Diffraktometer (mit Oxford Diffraction Cryojet Kühler) gemessen. Beide Geräte sind mit einem Graphit Monochromator ausgestattet und arbeiten mit der Molybdän-K_α-Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Die Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden (SIR-97) [169], die Strukturverfeinerung mit dem Programmpaket SHELXL-97 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 [170]. Wasserstoffatome wurden nach idealen Positionen mit isotropen thermischen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. Die Moleküldarstellungen mit thermischen Auslenkungsellipsoiden geben (wenn nicht anders angegeben) eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome an. Wasserstoffatome sind als Kugeln willkürlicher Radien dargestellt.

In der folgenden Tabelle sind die kristallographischen Daten der beschriebenen Komplexe zusammengefasst:

Tabelle 14: Zusammenstellung der kristallographischen Daten der in Kapitel 5 vorgestellten Festkörperstrukturen von [Pt(thpy)(acac)], [Pt(L1)(acac)] und [Ir(thpy)₂(acac)].

	[Pt(thpy)(acac)]	[Pt(L1)(acac)]	[Ir(thpy) ₂ (acac)]
Kristallhabitus	Stäbchen	Plättchen	Parallelepipet
Kristallfarbe	orange-rot	orange-rot	orange-rot
Summenformel	C ₁₄ H ₁₃ NO ₂ PtS	C ₂₃ H ₂₁ NO ₂ PtS	C ₂₃ H ₁₉ N ₂ O ₂ IrS ₂
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	454.40	570.56	611.76
Kristallgröße [mm]	0.510/0.130/ 0.060	0.278/0.226/ 0.077	0.160/0.100/ 0.080
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a [Å]	9.2894(7)	7.3848(3)	9.7120(11)
b [Å]	7.8569(6)	12.2243(5)	17.7538(19)
c [Å]	19.1293(16)	12.2985(4)	12.4543(13)
α [°]	90	66.667(4)	90
β [°]	97.734(9)	73.607(3)	99.688(13)
γ [°]	90	76.079(3)	90
Zellvolumen [Å ³]	1383.47(19)	967.49(7)	2116.8(4)
Dichte [g cm ⁻³]	2.182	1.959	1.920
μ (Mo-K _α) [mm ⁻¹]	10.289	7.379	6.528
Z	4	2	4
F(000) [e]	856	552	1184
Temperatur [K]	297(1)	173(1)	123(1)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Θ-Bereich der Datenaufnahme [°]	2.15-26.79	3.10-32.71	2.42-26.89
Gemessene Reflexe	13418	12996	31925
Symmetrieunabhängige Reflexe	2923	6371	4308
R _{int}	0.0933	0.0391	0.0693
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	2480	5386	3604

Verfeinerte Parameter / restraints	174/6	255/0	271/0
Absorptionskorrektur	analytisch	semiempirisch	analytisch
$\sigma_{\text{fin}}(\text{max/min})$ [eÅ ⁻³]	2.082/-1.175	1.768/-1.877	6.409/-0.846
Qualität des Fits von F ²	1.068	0.955	0.999
final R ₁ [I ≥ 2σ(I)]	0.0381	0.0309	0.0396
wR ₂ (alle Daten)	0.1011	0.0579	0.0973

8.4 Probenpräparation

Alle Lösungen der Emittiermoleküle wurden mit Lösungsmitteln spektroskopischer Qualität hergestellt. Die Pt(II)-Komplexe wurden in *n*-Oktan (p.a. Qualität, Fluka) und die Ir(III)-Komplexe in Dichlormethan (Spectralanal Qualität, Riedel-de Haën) gelöst. Die Konzentration an Metallkomplex betrug jeweils ca. 10⁻⁵ - 10⁻⁴ mol/L. Absorptions-, Anregungs- und Emissionsmessungen bei Raumtemperatur in Lösung wurden in 10 mm Quarzküvetten durchgeführt. Für Tieftemperaturmessungen wurden auf einer Seite abgeschmolzene Quarzröhrchen mit einem Innendurchmesser und einer Wandstärke von ca. 1 mm verwendet. Die Proben wurden von Stickstoff- auf Heliumtemperatur innerhalb von etwa 10 min abgekühlt.

Zum Entfernen des Sauerstoffs aus den Lösungen für die Emissionslebensdauer- und Emissionsquantenausbeutemessungen bei Raumtemperatur wurde die *freeze-pump-thaw*-Methode angewandt. Dazu wurden von der Glasbläserei speziell hergestellte Entgaseküvetten mit Hochvakuumanschluss, Hochvakuumventil, Vorratskolben für die zu entgasende Lösung und einer angeschmolzenen 1 cm Quarzküvette verwendet. Der finale Dampfdruck des Lösungsmittels bei 77 K war kleiner 10⁻⁵ mbar (Hochvakuumzustand, Vorpumpe Leybold Trivac Typ D4B, Turbopumpe Leybold Turbovac AC 50, Controller Leybold Turbotronic NT 10; Drucksensor Leybold Vacuum Ionivac Typ ITR 90). Als Maß für die Qualität des Entgasens diente dabei die Emissionslebensdauer der Komplexe. Da Sauerstoff die Emission der in dieser Arbeit untersuchten Komplexe sehr stark löscht, wurden die *freeze-pump-thaw*-Zyklen solange

wiederholt, bis sich die Emissionslebensdauer durch weitere *freeze-pump-thaw*-Zyklen nicht mehr änderte. Die Zahl der notwendigen Zyklen hängt stark vom zu entgasenden Lösungsmittel ab.

Mit Emittermolekülen dotierte dünne Polymethylmethacrylat (PMMA, Aldrich)-Filme wurden durch *Spin-Coating* mit einem *Spin-Coater* der Firma LOT-Oriel (Modell SCI) hergestellt. Dazu wurde eine Dichlormethan-Lösung bestehend aus dem jeweiligen Metallkomplex und PMMA auf ein Quarzsubstrat aufgetropft und mit ca. 60 - 100 Umdrehungen/s aufgeschleudert. Die resultierenden PMMA-Filme sind mit ca. 0.5 Gew.% Metallkomplex dotiert.

Anregungs-, Emissions-, Lebensdauer- sowie Emissionsquantenausbeutemessungen an PMMA-Filmen wurden in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um möglichst sauerstofffreie Bedingungen zu schaffen.

8.5 Technische Ausstattung

8.5.1 Standard Messapparaturen

Absorptionsspektrometer Varian Cary 300

Die Absorptionsspektren der Lösungen wurden mit einem kommerziell erhältlichen Varian Cary 300 Spektrophotometer aufgenommen. Bei dem verwendeten Gerät (Abbildung 76) handelt es sich um ein UV-Vis Zweistrahlenspektrophotometer mit Doppel-Choppem zur Strahlteilung. Die Aufteilung in Proben- und Referenzstrahl sowie die abwechselnde Detektion beider Strahlen erfolgt mit einer Frequenz von 30 Hz. Für den sichtbaren Teil des Spektrums wird eine Wolfram-Halogenlampe mit Quarzfenster, für den UV-Bereich eine Deuteriumbogenlampe eingesetzt. Der spektrale Einsatzbereich des Geräts liegt zwischen 190 nm und 900 nm. Die maximale spektrale Auflösung beträgt 0.193 nm. Bei den zum Einsatz kommenden Monochromatoren handelt es sich um einen Czerny-Turner 0.28 m Monochromator kombiniert mit einem Vor-Monochromator, deren Gitter 1200 Linien/mm aufweisen. Als Detektor wird ein

Hamamatsu R928 Photomultiplier verwendet. Dieser Aufbau erlaubt es, Extinktionen bis ≈ 5 zu messen. Die Steuerung des Geräts erfolgt zentral über einen PC mit Windows-Interface (Cary WinUV Software).

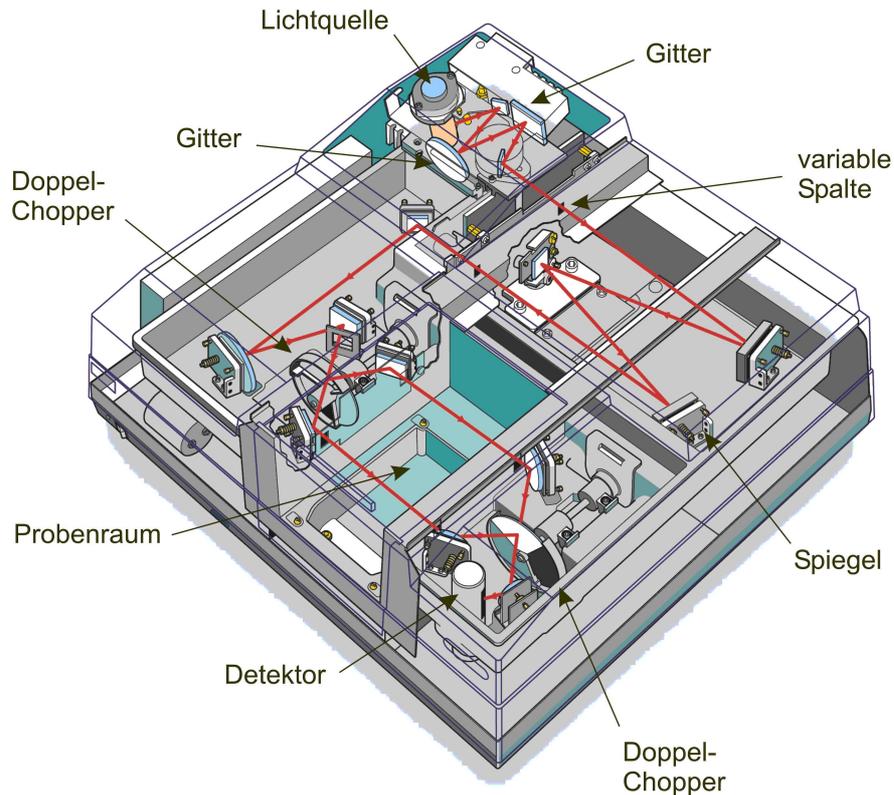


Abbildung 76: Aufbau des Varian Cary 300 Spektrophotometers. Der Strahlengang ist mit roten Pfeilen markiert, weitere wichtige Bauteile sind mit einem Pfeil gekennzeichnet und benannt. Nach [171].

Fluoreszenzspektrometer Fluorolog-3 Modell FL3-22

Für die Anregungs-, Emissions- sowie Lebensdauermessungen bei Raumtemperatur und 77 K wurde ein Fluoreszenzspektrometer Fluorolog-3 Modell FL3-22 der Firma Jobin Yvon Horiba eingesetzt (schematischer Aufbau siehe Abbildung 77). Als Anregungslichtquelle wird eine 450 W Xenon Kurzbogenlampe der Firma Ushio (Typ UXL-450S-0) verwendet, womit eine Anregung im Bereich von 240 nm bis 600 nm möglich ist. Als Detektor kommt ein nicht gekühlter Hamamatsu R928P

Photomultiplier mit einer Dunkelzählrate von 300 Pulsen pro Sekunde zum Einsatz. Bei den Monochromatoren im Anregungs- und Emissionsstrahlengang handelt es sich um Czerny-Turner-Doppelmonochromatoren, deren maximale Auflösung 0.2 nm beträgt. Der Detektionsbereich des Geräts liegt zwischen 240 nm und 850 nm. Die Anregungs- sowie Emissionsspektren sind intensitätskorrigiert und spektral geeicht. Bei den Anregungsspektren erfolgt die Intensitätskorrektur mittels einer Photodiode. Die Steuerung des Geräts erfolgt zentral über einen PC mit dem Softwarepaket DataMax-STD.

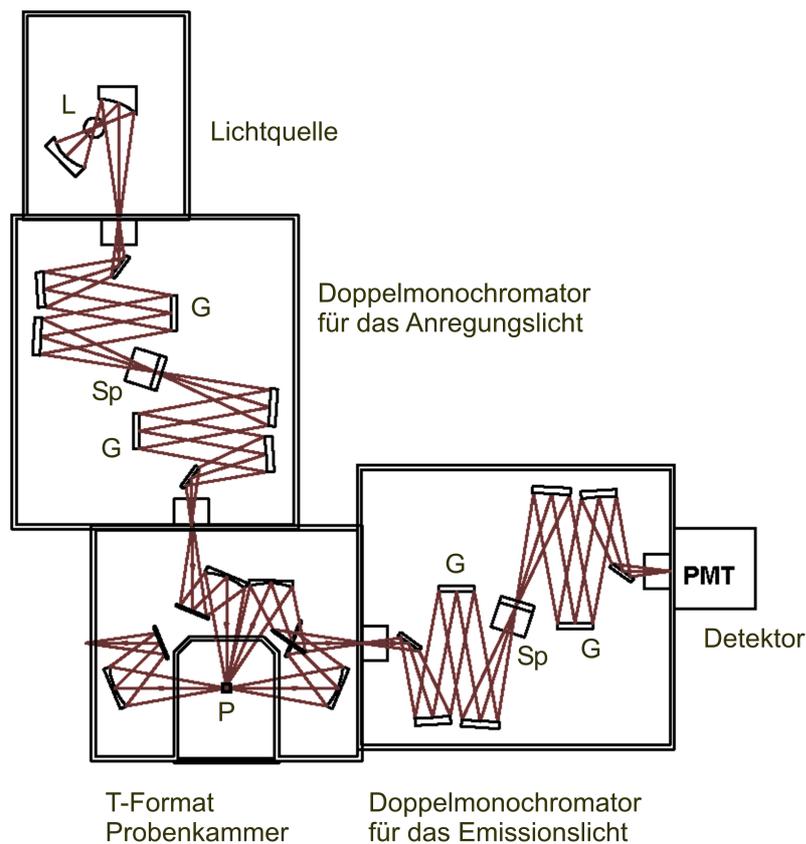


Abbildung 77: Schematischer Aufbau des Fluoreszenzspektrometers Fluorolog-3 Modell FL3-22 der Firma Jobin Yvon Horiba. Der Strahlengang ist rot eingezeichnet. L: Anregungslichtquelle, G: Gitter, Sp: Spalt, P: Probe; PMT: Photomultiplier. Nach [172].

Lebensdauermessungen bei Raumtemperatur und bei 77 K wurden mit einem leicht modifizierten Aufbau durchgeführt. Zur Anregung der Probe wird bei geschlossenem Anregungsspalt ein externer gepulster Laser (PicoQuant GmbH, Modell LDH-P-C-375, $\lambda_{\text{exc}} = 372 \text{ nm}$, Pulsdauer 100 ps) in den Probenraum eingekoppelt. Die Detektion

erfolgt über den Photomultiplier des Fluorolog-3, der mit einer PC-basierten Vielkanal-Analysatorkarte (FAST ComTec, Modell P7887, maximale Zeitauflösung von 250 ps pro Kanal) verbunden ist. Laser und Zählerkarte werden über einen externen Triggergenerator synchronisiert. Ein Triggerpuls löst einen Laserpuls aus und startet gleichzeitig den Zählvorgang in der Vielkanal-Analysatorkarte. Die Emissionsabklingkurve erhält man durch zeitaufgelöstes Aufsummieren einer zuvor festgelegten Anzahl von Pulsen. Die Abklingkurven werden mit Hilfe des nichtlinearen Levenberg-Marquardt-Algorithmus im Programm Microcal Origin ausgewertet.

Ulbrichtkugel Labsphere 4P-GPS-033-SL

Alle Emissionsquantenausbeuten wurden mit einer Ulbrichtkugel (Integrationskugel) gemessen. Die verwendete Ulbrichtkugel (Labsphere 4P-GPS-033-SL) ist im Inneren mit einer diffus und hoch reflektierenden Schicht aus Spectralon mit einem Reflektionsgrad von 99 % im UV- und im sichtbaren Spektralbereich ausgekleidet. Diese Beschichtung bewirkt eine isotrope Lichtverteilung innerhalb der Kugel unabhängig von der Beschaffenheit der Probe. Dies ist wichtig bei inhomogenen Proben wie zum Beispiel Filmen oder Pulvern, bei denen eine anisotrope Emission auftritt. Bezüglich weiterer Einzelheiten zum inneren Aufbau einer Ulbrichtkugel siehe [173]. Die Ulbrichtkugel wird mittels zweier Glasfasern an das Fluorolog-3 adaptiert. Die Eintrittsöffnung zum Einkoppeln des Anregungslichts aus dem Fluorolog-3 und die Austrittsöffnung der Ulbrichtkugel, über die das Emissionslicht ausgekoppelt wird, stehen im rechten Winkel zueinander. Zwischen der Austrittsöffnung und der Probe befindet sich ein Baffle, um die direkte Detektion des Emissionslichts zu unterbinden. Die Intensitätseichung der Ulbrichtkugel erfolgte mittels einer Wolfram-Eichlampe (Osram, Modell Wi 14 Nr. 2105) im Bereich von 400 nm bis 750 nm. Bei Messungen an entgasten Lösungen wird jeweils als Referenz das reine Lösungsmittel ohne Emitter (Metallkomplex) mit vermessen, um eventuelle Einflüsse des Lösungsmittels zu kompensieren. Bei Filmen wird als Referenz ein reines Quarzsubstrat vermessen. Außerdem spült man beim Vermessen von Filmen die Ulbrichtkugel permanent mit Stickstoff, um den die Emission löschenden Sauerstoff aus der Apparatur zu entfernen. Berechnet werden die Emissionsquantenausbeuten mit einer von Hofbeck erstellten Auswertesoftware nach folgender Gleichung [173]

$$\phi_{\text{PL}} = \frac{N_{\text{emittiert}}}{N_{\text{absorbiert}}} = \frac{\alpha \int \frac{\lambda}{hc} I_{\text{em}}(\lambda) d\lambda}{\alpha \int \frac{\lambda}{hc} [I_{\text{exc}}(\lambda) - I'_{\text{exc}}(\lambda)] d\lambda} \quad (54)$$

mit ϕ_{PL} : Emissionsquantenausbeute, $N_{\text{emittiert}}$: Anzahl der emittierten Photonen, $N_{\text{absorbiert}}$: Anzahl der absorbierten Photonen, α : Kalibrierfaktor der Apparatur, λ : Wellenlänge, h : Plancksches Wirkungsquantum, c : Lichtgeschwindigkeit, $I_{\text{em}}(\lambda)$: Emissionsintensität der Probe, $I_{\text{exc}}(\lambda)$: Emissionsintensität der Anregungslichtquelle mit Referenz und ohne Probe und $I'_{\text{exc}}(\lambda)$: Emissionsintensität der Anregungslichtquelle mit Probe.

Der relative Fehler der Emissionsquantenausbeutemessung beträgt $\pm 15\%$.

8.5.2 Tieftemperatur Messapparaturen

Die Messungen der Spektren und Abklingkurven bei tiefer Temperatur wurden an drei verschiedenen Messplätzen durchgeführt. Da der prinzipielle Aufbau aller drei Messplätze ähnlich ist, soll an dieser Stelle exemplarisch der Aufbau mit dem Badkryostaten (siehe Kapitel 8.5.4) beschrieben werden (siehe Abbildung 78). Für eine detaillierte Beschreibung der beiden anderen Messplätze sei auf [109] bzw. [75] verwiesen.

Das durch eine Linse fokussierte Anregungslicht wird über verschiedene Spiegel auf die Probe geführt. Kanten- oder Bandpassfilter können im Strahlengang platziert werden, um unerwünschte spektrale Bestandteile des Anregungslichts zu entfernen. Um die Anregungsintensität zu verringern, können in den Strahlengang des Lasers Graufilter eingebracht werden. Dadurch werden ein Aufheizen der Probe und Sättigungseffekte vermieden. Das von der Probe emittierte Licht wird über eine verkettete Optik auf den Eintrittspalt des Monochromators abgebildet. Im Monochromator wird das emittierte Licht spektral zerlegt, wobei die spektrale Auflösung von der Breite des Eintritts- und Austrittspalt sowie von der Lineardispersion des Monochromators abhängt. Durch den Austrittspalt gelangen die Photonen auf den Photomultiplier, werden dort detektiert und die resultierenden Pulse verstärkt. Die Steuerung des Lasers, die Ansteuerung des

Monochromatorcontrollers sowie die Verarbeitung der vom Photomultiplier kommenden Signale erfolgen über einen zentralen Messrechner.

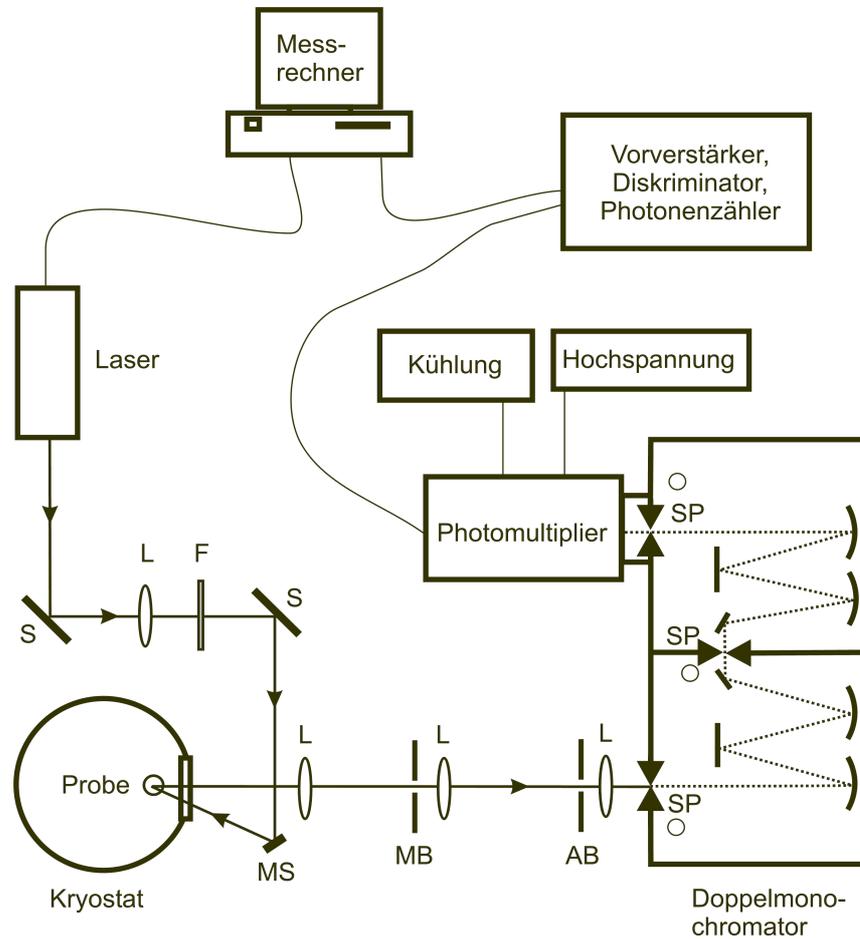


Abbildung 78: Schematischer Aufbau des Tieftemperaturmessplatzes mit dem Badkryostaten. AB: Aperturblende, F: Filter, L: Linse, MB: Messfeldblende, MS: Mikrospiegel, S: Spiegel, SP: Spalt.

Zeitintegrierte Emissions- und Anregungsspektren

Bei der Messung zeitintegrierter Emissions- und Anregungsspektren werden die vom Photomultiplier erzeugten elektrischen Pulse vorverstärkt (Vorverstärker der Firma Stanford Research Systems, Modell SR445 A) und dann mit einem Diskriminator (FAST ComTec, Modell 7011) weitgehend vom thermischen Rauschen des Detektors befreit. Anschließend werden die Pulse mit einem Zweikanal-Photonenzähler der Firma Stanford Research Systems (Modell SR 400) eine festgelegte Zeitspanne aufsummiert,

in den Messrechner eingelesen und weiterverarbeitet. Danach werden die Gitter des Monochromators bei Emissionsspektren bzw. das Gitter des Farbstofflaserlasers bei Anregungsspektren rechnergesteuert um einen zuvor festgelegten Vorschub weitergefahren.

Alle an den Kryostaten gemessenen Emissionsspektren wurden mit einer Wolfram-Eichlampe (Osram, Modell Wi 14 Nr. 2105) bezüglich der wellenlängenabhängigen Empfindlichkeit der Monochromator-Detektor-Einheit intensitätskorrigiert. Eine Wellenlängeneichung der Monochromatoren wurde mit Edelgas-Niederdrucklinienlampen (Pen Ray Niederdruckentladungslampen) vorgenommen. Die gemessenen Anregungsspektren wurden nicht intensitätskorrigiert.

Zeitaufgelöste Emissionsspektren

Nach gepulster Anregung können zeitaufgelöste Emissionsspektren mittels eines zeitauflösenden Zweikanal-Photonenzählers der Firma Stanford Research Systems (Modell SR 400, mögliche Verzögerung nach dem Laserpuls: 25 ns - 999.2 ms , mögliche Zeitfenster: 5 ns - 999 ms) aufgenommen werden. Das Gerät ist über eine serielle Schnittstelle mit dem Messrechner verbunden. Die Synchronisation des Einzählvorgangs mit dem Beginn des Laserpulses erfolgt durch Triggerung des Zweikanal-Photonenzählers entweder über den Q-Switch Ausgang des Lasers oder über eine Photodiode im Strahlengang. Da das Gerät zwei unabhängig einstellbare Kanäle besitzt, können pro Messung zwei Spektren registriert werden. Die zeitaufgelösten Emissionsspektren sind ebenfalls intensitätskorrigiert und wellenlängeneicht (siehe oben).

Emissionslebensdauern

Die Emissionslebensdauern werden mit einer maximalen Zeitauflösung von 527.5 ps nach dem Echtzeitverfahren aufgenommen. Die Synchronisation von Laserpuls und Einzählvorgang an der Vielkanal-Analysatorkarte im Messrechner (FAST ComTec, Modell 7886) erfolgt mittels einer schnellen Photodiode, auf die ein Teil des zur Anregung genutzten Laserlichts ausgekoppelt wird. Jeder Laserpuls startet dabei den Zähler neu. Innerhalb eines Zählzyklus werden die vom Photomultiplier kommenden Signale in den Vorverstärker, weiter in den Verstärker und über einen Constant-Fraction

Diskriminator der Firma FAST ComTec (Modell 7011) an die Vielkanal-Analysatorkarte geleitet. An der Karte kann die Messzeit pro Kanal (Binweite) sowie die Anzahl der Kanäle voreingestellt werden. Am Ende eines Zählvorgangs werden die Daten an einen Zwischenspeicher überführt und über die gesamte Messzeit für jeden Kanal aufsummiert.

Ausgewertet werden die Lebensdauermessungen mit dem Programmpaket Microcal Origin. Die Anpassung der experimentellen Daten erfolgt mit Hilfe des nichtlinearen Levenberg-Marquardt Algorithmus.

8.5.3 Anregungslichtquellen

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Metallkomplexe wurden mit folgenden Lasersystemen angeregt:

- gepulster Dioden Laser der Fa. PicoQuant GmbH, Modell LDH-P-C-375. Wellenlänge: 372 nm, Pulsdauer: 100 ps, externe Triggerung, max. Repetitionsrate: 30 MHz.
- cw Dioden Laser der Fa. Toptica Photonics, Modell iPulse-375-1V1. Wellenlänge: 375 nm.
- diodengepumter Nd:YAG Laser der Fa. IB Laser Inc., Modell DiNY pQ 02. Wellenlänge: 355 nm, Pulsdauer: 8 ns, interne Triggerung, max. Repetitionsrate: 1000 Hz.
- Nd:YAG Laser der Fa. Spectron Laser Systems, Modell SL 803 eingesetzt als Pumplaser für den Farbstofflaser FL-2000. Wellenlänge: 355 nm, Pulsdauer: 12 ns, interne Triggerung, Repetitionsrate: 20 Hz.
- Durchstimmbarer Farbstofflaser der Fa. Lambda Physik (modifiziert von Radiant Dyes), Modell FL-2000. Bandbreite der Laserlinie: 0.15 cm^{-1} .

- Nd:YAG Laser der Fa. Quantel, Modell Brilliant LPY 150-20 eingesetzt als Pumplaser für den Farbstofflaser ScanMate 2C-150. Wellenlänge: 532 nm, Pulsdauer: 4 ns, interne Triggerung, Repetitionsrate: 20 Hz.
- Durchstimmbarer Farbstofflaser der Fa. Lambda Physik, Modell ScanMate 2C-150. Bandbreite der Laserlinie: 0.095 cm^{-1} .

Verwendete Laserfarbstoffe (Radiant Dyes):

- Coumarin 120 (Wellenlängenbereich: 420 nm - 470 nm)
- Coumarin 102 (Wellenlängenbereich: 462 nm - 497 nm)
- Coumarin 307 (Wellenlängenbereich: 485 nm - 546 nm)
- Coumarin 153 (Wellenlängenbereich: 516 nm - 575 nm)
- Rhodamin 6G (Wellenlängenbereich: 555 nm - 585 nm)
- Rhodamin B (Wellenlängenbereich: 584 nm - 619 nm)
- Sulforhodamin B (Wellenlängenbereich: 579 nm - 600 nm)
- Rhodamin 101 (Wellenlängenbereich: 611 nm - 662 nm)
- DCM (Wellenlängenbereich: 615 nm - 666 nm)
- Mischung aus Rhodamin B und Rhodamin 6G

DCM wurde in Propylencarbonat gelöst, alle anderen Laserfarbstoffe in Methanol.

8.5.4 Kryostaten

Folgende Kryostaten kamen bei den Tieftemperaturmessungen zum Einsatz:

- Badkryostat (angefertigt an der Universität Regensburg)
Bei dem Badkryostaten handelt es sich um einen Glaskryostaten, mit dem Messungen im Bereich $1.2 \text{ K} \leq T \leq 4.2 \text{ K}$ durchgeführt werden können. Der

Heliumvorratsraum und der Probenraum sind dabei identisch. Während der Messung befindet sich die Probe im flüssigen Helium eingetaucht. Eine Regulierung der Temperatur wird durch Reduktion des Heliumdampfdrucks oberhalb des Heliumbads erreicht. Dies geschieht mit einer Vakuumpumpanordnung bestehend aus einer Wälzkolbenpumpe (Leybold-Heraeus, Modell RUVAC WSU 501) mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe (Leybold-Heraeus, Modell VAROVAC S100F, Gesamtsaugleistung $505 \text{ m}^3/\text{h}$). Die Temperaturbestimmung des Heliumbades erfolgt mit einem geeichten Helium-Dampfdruck-Manometer (Wallace & Tiernan, Serie 1500).

- Kombikryostat der Fa. Oxford Instruments, Modell MD 10-S12/14/64/53
Der Kombikryostat ist für Magnetfeldmessungen im Bereich $0 \text{ T} \leq B \leq 12 \text{ T}$ sowie Messungen im Temperaturbereich von $1.5 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ geeignet. Probenraum und der Heliumvorratsraum sind voneinander getrennt und über ein Nadelventil miteinander verbunden. Durch Steuerung des Heliumflusses durch das Nadelventil in den Probenraum in Kombination mit einer regelbaren Heizung kann die Temperatur im Probenraum im oben angegebenen Temperaturbereich stabil variiert werden. Zur Verringerung des Heliumdampfdrucks kommt eine Pumpe der Fa. Leybold-Heraeus (Modell TRIVAC S60A (M3)) mit einer Saugleistung von $60 \text{ m}^3/\text{h}$ zum Einsatz. Die Heizspannung wird mittels zweier "Intelligent Temperature Controller" der Fa. Oxford Instruments (Modell ITC 4) geregelt (zwei getrennt geregelte Heizwiderstände am Wärmetauscher und Probenstab). Die supraleitende Spule zur Erzeugung homogener Magnetfelder befindet sich ständig im Heliumbad und wird mit einem Regelgerät der Fa. Oxford Instruments Modell PS120-10 gesteuert. Bei diesem Kryostaten wird aufgrund der Lage der supraleitenden Spule das Anregungs- sowie Emissionslicht von unten ein- und ausgekoppelt.
- Kombikryostat der Fa. Cryovac, Modell Konti Kryostat IT
Mit diesem Kryostaten können Messungen im Temperaturbereich von $1.5 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ durchgeführt werden. Auch hier sind Probenraum und Heliumvorratsraum voneinander getrennt. Die Regelung der Temperatur erfolgt in gleicher Weise, wie es beim Kombikryostat der Fa. Oxford Instruments

bereits beschrieben worden ist. Zur Erniedrigung des Heliumdampfdrucks wird eine Leybold-Heraeus Pumpe, Modell VAROVAC S100F eingesetzt. Beim Temperaturcontroller handelt es sich um ein Gerät der Fa. Cryovac, Modell TIC 304-MA.

8.5.5 Monochromatoren

An den oben beschriebenen Kryostaten werden folgende Monochromatoren eingesetzt:

- Czerny-Turner Doppelmonochromator der Fa. Spex (Modell 1401) am Glaskryostat. Lineardispersion: 0.52 nm pro mm Spaltbreite.
- Czerny-Turner Doppelmonochromator der Fa. Spex (Modell 1404) am Kombikryostat Oxford Instruments, Modell MD 10-S12/14/64/53. Lineardispersion: 0.275 nm pro mm Spaltbreite.
- Czerny-Turner Dreifachmonochromator der Fa. Spectroscopy & Imaging GmbH (Modell Trivista 555) am Kombikryostat Cryovac, Modell Konti Kryostat IT. Lineardispersion: 0.3 nm pro mm (Tripel-Additiv Anordnung).

8.5.6 Detektoren

Alle drei Messplätze sind mit zehnstufigen Photomultipliern ausgestattet (z.B. der Fa. RCA, Modell C7164R), die im *Single-Photon-Counting* Modus betrieben werden. Als Photokathoden kommen S20 Extended Red Multi-Alkali-Kathoden zum Einsatz, die eine hohe spektrale Empfindlichkeit bis ca. 850 nm gewährleisten. Die Photomultiplier sind auf etwa -40 °C Joule-Thompson gekühlt, um das thermische Rauschen zu minimieren (Dunkelzählrate ca. 10 Pulse/s). Die angelegte Spannung beträgt 1.2 kV und

wird durch ein hochstabiles Hochspannungsnetzteil der Fa. Knott (Modell NSHV-3.5 BN 649 S/N 442) bereitgestellt.

Zur Detektion der Emission steht am Druckmessplatz (Kombikryostat der Fa. Cryovac, Modell Konti Kryostat IT) zusätzlich zum Photomultiplier eine verstärkte CCD Kamera (ICCD Kamera) der Firma Priceton Instruments (Modell PI-MAX 1024 HB-18 unigen) zur Verfügung. Die Kamera besitzt einen 1024 x 256 Pixel umfassenden und 26.6 mm breiten CCD Sensor (Marconi, Modell EEV30-11) mit vorgeschaltetem Bildverstärker mit einer Photokathode aus GaAs (18 mm Durchmesser; ITT Industries, Modell FS 9900). Weitere Einzelheiten bezüglich Aufbau und Funktionsweise der ICCD Kamera können [75] entnommen werden.

9 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden potentielle Emittermaterialien für den Einsatz in organischen lichtemittierenden Dioden (*organic light-emitting devices* oder *organic light-emitting diodes*, OLEDs) auf Basis verzerrt quadratisch-planar koordinierter Pt(II)-Acetylacetonat- und verzerrt oktaedrisch koordinierter Ir(III)-Acetylacetonat-Komplexe eingehend charakterisiert. Bei den Verbindungen handelt es sich um eine Serie von Komplexen, deren gemeinsame Merkmale das dem chromophoren Liganden zugrunde liegende 2-(2-Thienyl)pyridin-Fragment (thpy) sowie der Hilfsligand (nicht-chromophorer Ligand) Acetylacetonat (acac) sind. Die Untersuchungen wurden dabei an folgenden Verbindungen durchgeführt (Strukturformeln siehe Abbildung 1):

- [Pt(2-(2-thienyl)pyridinato-N,C^{3'})(acac)]
([Pt(thpy)(acac)])
- [Pt(5-phenyl-2-(2-thienyl)cyclopenteno[c]pyridinato-N,C^{3'})(acac)]
([Pt(L1)(acac)])
- [Pt(5,2-bis(2-thienyl)pyridinato-N,C^{3'})(acac)]
([Pt(L2)(acac)])
- [Ir(2-(2-thienyl)pyridinato-N,C^{3'})₂(acac)]
([Ir(thpy)₂(acac)])
- [Ir(5-phenyl-2-(2-thienyl)cyclopenteno[c]pyridinato-N,C^{3'})₂(acac)]
([Ir(L1)₂(acac)])

Die photophysikalische Charakterisierung des emittierenden Triplett-Zustands der Komplexe erfolgte mittels optischer Spektroskopie in Lösung, in einer polymeren Matrix bzw. in einer polykristallinen Shpol'skii- oder Shpol'skii-ähnlichen Matrix. Dazu wurden Methoden der optischen Spektroskopie, wie die Messung von Absorptions-, Emissions- und Anregungsspektren, herangezogen. Emissionsspektren konnten sowohl zeitintegriert als auch zeitaufgelöst registriert werden. Aussagen über die Relaxationsdynamik des emittierenden Triplett-Zustands wurden mittels zeitauflösender Experimente und Emissionslebensdaueremessungen getroffen. Darüber hinaus war es möglich, die Temperatur und die magnetische Flussdichte (magnetisches

Feld), bei der die Messungen durchgeführt wurden, zwischen 1.2 K und 300 K bzw. 0 T und 10 T zu variieren.

In Tabelle 13 (siehe Kapitel 7) sind die wichtigsten photophysikalischen Daten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten cyclometallierten Pt(II)- und Ir(III)-Komplexe zusammengefasst.

[Pt(thpy)(acac)]

Der cyclometallierte Komplex kristallisiert in der zentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül. Das Metallzentrum des Komplexes ist, wie es bei Pt(II)-Komplexen mit d^8 -Elektronenkonfiguration sehr häufig beobachtet wird, verzerrt quadratisch-planar koordiniert, und im Kristall beträgt die Abweichung von der idealen Planarität 0.6° (Winkel zwischen den beiden Chelat-Ebenen). Alle Bindungslängen und Bindungswinkel liegen im typischen Bereich, den man von vergleichbaren Komplexen kennt. Im Kristall sind die [Pt(thpy)(acac)]-Moleküle in Form zentrosymmetrischer Kopf-Schwanz-Dimere gepackt. Der Abstand zwischen den Molekülebenen eines Dimers beträgt ca. 3.58 \AA , was auf schwache $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem π -System des cyclometallisierenden und dem π -System des Acetylacetonat-Liganden hinweist. Der Pt–Pt-Abstand in den Dimeren beträgt $3.705(5) \text{ \AA}$, was andeutet, dass es zu keinen starken Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren eines Dimers kommt. Bei tiefen Temperaturen kommt es in einer n -Oktan Shpol'skii-Matrix zur Ausbildung von nur einer Einbaulage. Aus dem hochaufgelösten Emissionsspektrum lässt sich die gesamte Nullfeldaufspaltung des T_1 -Zustands zu $\Delta E_{\text{IV/III,I}} = 4.3 \text{ cm}^{-1}$ bestimmen, wobei $\Delta E_{\text{III,II}} \leq 1 \text{ cm}^{-1}$ ist. Die elektronischen Übergänge liegen bei 17998 cm^{-1} (II/III \leftrightarrow 0) und 17993.7 cm^{-1} (I \leftrightarrow 0). An Hand der Größe der Nullfeldaufspaltung kann der emittierende T_1 -Zustand eindeutig als überwiegend ^3LC mit nur geringen $^{1,3}\text{MLCT}$ -Beimischungen klassifiziert werden. Aus den hochaufgelösten Emissions- und Anregungsmessungen geht außerdem hervor, dass die elektronischen Übergänge II/III \rightarrow 0 eine deutlich höhere Erlaubtheit besitzen als der elektronische Übergang I \rightarrow 0. Die Emissionsspektren bei $T = 4.2 \text{ K}$ und $T = 1.2 \text{ K}$ werden beide von der Bande der rein elektronischen Übergänge II/III \rightarrow 0 dominiert. Die überwiegende Anzahl der Schwingungssatelliten im 4.2 K-Spektrum ist den elektronischen Übergängen II/III \rightarrow 0 zuzuordnen, und die hohe Emissionsintensität der elektronischen Übergänge II/III \rightarrow 0 relativ zu den

Schwingungssatelliten legt eine Klassifizierung dieser Vibrationen als Franck-Condon (FC)-Moden nahe. Die Schwingungen II/III - 714 cm^{-1} und II/III - 1483 cm^{-1} können dabei zweifelsfrei als Franck-Condon aktive Moden identifiziert werden, da für sie jeweils eine Progression gefunden werden kann. Für diese beiden Moden ergibt sich ein Huang-Rhys-Parameter von $S \approx 0.2$. Dies deutet auf wenig verschobene Gleichgewichtslagen der Potentialkurven vom Grundzustand und den angeregten Zuständen II/III hin. Beim Kühlen der Probe auf $T = 1.2\text{ K}$ gewinnt der stark verbotene elektronische Übergang $I \rightarrow 0$ etwas an Intensität, und es treten vor allem im Bereich der Metall-Ligand-Schwingungen Änderungen auf. Die Besetzung der Zustände II/III kann aufgrund langsamer Spin-Gitter-Relaxation bei $T = 1.2\text{ K}$ nicht ausgefroren werden. Zu den bereits bekannten Franck-Condon-Moden der Zustände II/III kommen noch zusätzliche Schwingungssatelliten des Übergangs $I \rightarrow 0$ hinzu, welche wahrscheinlich als spin-vibronisch induzierte Herzberg-Teller-Moden klassifiziert werden können (siehe Kapitel 6.1.3). Im Triplett-Anregungsspektrum können nur die elektronischen Übergänge $0 \rightarrow \text{II/III}$ und eine Vielzahl von mit diesen elektronischen Übergängen auftretenden Vibrationssatelliten beobachtet werden. Weiterhin ist es möglich, einige Schwingungssatelliten des Anregungsspektrums mit den entsprechenden Schwingungssatelliten im Emissionsspektrum zu korrelieren.

Aus Emissions- und Anregungsmessungen unter dem Einfluss eines äußeren homogenen Magnetfelds geht eindeutig hervor dass es sich bei der Linie bei 17998 cm^{-1} um die beiden energetisch sehr eng beieinander liegenden und nicht auflösbaren elektronischen Ursprünge der Zustände II und III handelt. Durch das äußere homogene Magnetfeld kommt es zu einer Mischung der Wellenfunktionen der Triplett-Unterniveaus, woraus ein deutlicher Zeeman-Effekt resultiert und die Linie der elektronischen Übergänge $\text{II/III} \leftrightarrow 0$ in zwei Banden aufspaltet. Außerdem gewinnt der elektronische Übergang $I \leftrightarrow 0$ mit steigendem B -Feld zunehmend an Erlaubtheit. Bei $B = 10\text{ T}$ beträgt die gesamte energetische Aufspaltung $\Delta E_{\text{III(B)},\text{I(B)}} = 19\text{ cm}^{-1}$, die der Zustände II_B und I_B $\Delta E_{\text{II(B)},\text{I(B)}} = 10.2\text{ cm}^{-1}$. Bei $B = 10\text{ T}$ und $T = 1.5\text{ K}$ erfolgt nahezu die gesamte Emission aus dem Zustand I_B . Durch die Magnetfeld induzierte Beimischung von Zuständen mit größerer Erlaubtheit zum Zustand I ändert sich auch die Schwingungsstruktur des Übergangs $\text{I}_B \rightarrow 0$. Bei $B = 10\text{ T}$ und $T = 1.5\text{ K}$ sind die auftretenden Schwingungssatelliten überwiegend Franck-Condon aktiviert und Herzberg-Teller aktive Moden können nur noch sehr schwach detektiert werden.

Weiterhin war es möglich, neben dem Triplet-Anregungsspektrum auch ein hochaufgelöstes Anregungsspektrum des niederenergetischsten Singulett-Zustands S_1 zu detektieren. Aus einer Lorentz-Anpassung der Linie des elektronischen 0-0-Übergangs des S_1 -Zustands bei 22763 cm^{-1} (Halbwertsbreite $\approx 11.5 \text{ cm}^{-1}$) kann die Lebensdauer dieses Zustands zu $\tau \approx 4.6 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ bestimmt werden. Aus der Lebensdauer des S_1 -Zustands ergibt sich somit eine *intersystem crossing* (ISC)-Rate von $k_{\text{ISC}} \approx 2.2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

Bei $T = 1.2$ ist die Spin-Gitter-Relaxation zwischen den Triplet-Unterniveaus aufgrund der geringen energetischen Aufspaltung der Zustände II/III und I langsam, verglichen mit der Desaktivierung der Triplet-Unterniveaus in den Grundzustand, und es liegt kein thermalisiertes System vor. Die Abklingkurve, die bei $T = 1.2 \text{ K}$ auf den elektronischen 0-0-Übergängen II/III \rightarrow 0 detektiert wurde, zeigt ein triexponentielles Verhalten. Die beiden kurzen Lebensdauerkomponenten $\tau_{\text{II}}^{\text{exp}} = 11.5 \text{ }\mu\text{s}$ und $\tau_{\text{III}}^{\text{exp}} = 4.1 \text{ }\mu\text{s}$ stellen dabei jeweils die Gesamtdesaktivierungsraten des jeweiligen Zustands dar und setzen sich additiv aus der Desaktivierungsrate des Zustands in den Grundzustand und der Spin-Gitter-Relaxationsrate des direkten Prozesses (die Raten des Orbach- sowie Raman-Prozesses gehen für $T \rightarrow 0$ gegen Null) zusammen. Bei der langlebigen Komponente handelt es sich um die Systemlebensdauer, die bei $T = 1.2 \text{ K}$ $156 \text{ }\mu\text{s}$ beträgt. Aus der triexponentiellen Anklingskurve, die bei $T = 1.2 \text{ K}$ auf dem Herzberg-Teller aktiven Vibrationssatelliten I - 531 cm^{-1} detektiert wurde, ergeben sich im Rahmen der Messgenauigkeit die gleichen Zeitkonstanten, die man für das Abklingen der Zustände II/III findet. Die Beobachtung des Anklingens lässt sich als direkter Beleg der Spin-Gitter-Relaxation deuten. Aus zeitaufgelösten Emissionsmessungen geht ein Verhältnis der radiativen Desaktivierungsraten der elektronischen Übergänge I \rightarrow 0 und II/III \rightarrow 0 von $k_1^r / k_{\text{II/III}}^r \approx 1.1 \cdot 10^{-3}$ hervor. Das heißt, die radiative Rate der Übergänge II/III \rightarrow 0 ist ≈ 900 -mal größer als die radiative Rate des Übergangs I \rightarrow 0. Aus der Anpassung der Systemlebensdauer durch eine Zwei-Niveau-Fitfunktion ergibt sich eine Emissionslebensdauer des Zustands I von $\tau_1 = 156 \text{ }\mu\text{s}$ und eine Gesamtemissionslebensdauer der Zustände II/III von $\tau_{\text{II/III}} = 7.4 \text{ }\mu\text{s}$. Mit zunehmendem äußeren Magnetfeld verkürzt sich die Emissionslebensdauer kontinuierlich und bei $B = 10 \text{ T}$ und $T = 1.5 \text{ K}$ beträgt die Emissionslebensdauer des Magnetfeld gestörten Zustands I_B $24 \text{ }\mu\text{s}$.

[Pt(L1)(acac)] und [Pt(L2)(acac)]

[Pt(L1)(acac)] kristallisiert in der zentrosymmetrischen, triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit weist ein Molekül auf. Wie bei [Pt(thpy)(acac)] ist auch hier das Metallzentrum, wie für Komplexe mit d^8 -Elektronenkonfiguration typisch, verzerrt quadratisch-planar koordiniert. Die Abweichung von der idealen Planarität beträgt im Kristall 1.32° (Winkel zwischen den beiden Chelat-Ebenen). Die Bindungslängen und Bindungswinkel liegen im typischen Bereich, den man von vergleichbaren Komplexen her kennt. Im Kristall sind auch bei [Pt(L1)(acac)] die Komplexe in Form zentrosymmetrischer Kopf-Schwanz-Dimere angeordnet, wobei der Abstand zwischen den Molekülebenen eines Dimers ca. 3.53 \AA beträgt. Dieser Abstand deutet wenig ausgeprägte $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Bereichen der Komplexe an. Außerdem weisen die [Pt(L1)(acac)]-Komplexe im Kristall eine Schichtstruktur mit alternierenden Schichtabständen von 3.53 \AA bzw. 3.47 \AA auf. Pt-Pt-Wechselwirkungen treten nicht auf, da der kürzeste Pt-Pt-Abstand in den Dimeren 5.726 \AA beträgt. Der Torsionswinkel, um den der Phenylsubstituent am Pyridinring aus der Ebene gedreht ist, beträgt $44.0(5)^\circ$.

Bei cryogenen Temperaturen kommt es in einer *n*-Oktan Shpol'skii-Matrix bei beiden Komplexen zur Ausbildung mehrerer Einbaulagen. Im Falle von [Pt(L1)(acac)] erstreckt sich die Verteilung der Einbaulagen über einen Bereich von $\approx 400 \text{ cm}^{-1}$ mit dem elektronischen 0-0-Übergang der niederenergetischsten Einbaulage A bei 17199 cm^{-1} . Bei [Pt(L2)(acac)] erstreckt sich die Einbaulagenverteilung über $\approx 70 \text{ cm}^{-1}$ und der elektronische 0-0-Übergang der Einbaulage A liegt bei 16150 cm^{-1} . Alle lagenselektiven Untersuchungen wurden bei beiden Komplexen jeweils an der niederenergetischsten Einbaulage A durchgeführt. Die gesamte Nullfeldaufspaltung des T_1 -Zustands der jeweiligen Einbaulage A der beiden Komplexe ist $\Delta E_{III,I} \leq 1 \text{ cm}^{-1}$, weshalb die emittierenden T_1 -Zustände der Komplexe als überwiegend ^3LC mit nur sehr geringen $^{1,3}\text{MLCT}$ -Beimischungen klassifiziert werden können. In den lagenselektiven, hochaufgelösten Anregungs- sowie Emissionsspektren beider Komplexe findet man neben der elektronischen 0-0-Linie eine Vielzahl von Vibrationssatelliten sowohl im Bereich der Metall-Ligand-Schwingungen als auch im für Intra-Ligand-Schwingungen typischen Bereich. Bei [Pt(L1)(acac)] ist eine Korrelation nahezu aller Schwingungssatelliten des Emissionsspektrums mit Schwingungssatelliten des

Anregungsspektrums möglich, bei [Pt(L2)(acac)] ist dies nur bei einigen Moden möglich. Messungen von Anregungsspektren unter dem Einfluss eines äußeren homogenen Magnetfelds zeigen bei beiden Komplexen eindeutig, dass die jeweilige elektronische 0-0-Linie aus den drei energetisch sehr eng beieinander liegenden und nicht auflösbaren elektronischen Ursprüngen der Zustände I, II und III besteht. Aufgrund des Zeeman-Effekts spalten die beiden elektronischen 0-0-Linien jeweils in drei Linien auf, die den Magnetfeld gestörten Triplet-Unterniveaus I_B , II_B und III_B zugeordnet werden können. Bei $B = 10$ T beträgt bei beiden Komplexen jeweils die gesamte energetische Aufspaltung $\Delta E_{III(B),I(B)} = 17 \text{ cm}^{-1}$, die der Zustände II_B und I_B $\Delta E_{II(B),I(B)} = 9 \text{ cm}^{-1}$. Auch das Abklingverhalten ist bei beiden Komplexen ähnlich. Aufgrund der sehr kleinen Nullfeldaufspaltung der T_1 -Zustände ist die Spin-Gitter-Relaxation zwischen den jeweiligen Triplet-Unterniveaus sehr langsam, und sie emittieren bei tiefen Temperaturen unabhängig voneinander mit ihren individuellen Emissionslebensdauern. Für [Pt(L1)(acac)] ergeben sich dabei Emissionslebensdauern bei $T = 1.2$ K von $\tau_I = 103 \text{ } \mu\text{s}$, $\tau_{II} = 27 \text{ } \mu\text{s}$ und $\tau_{III} = 7.6 \text{ } \mu\text{s}$, bei [Pt(L2)(acac)] Emissionslebensdauern von $\tau_I \approx \tau_{II} = 27 \text{ } \mu\text{s}$ und $\tau_{III} = 4 \text{ } \mu\text{s}$ ($T = 1.2$ K). Bei $B = 10$ T und $T = 1.5$ K reduziert sich die Emissionslebensdauer des Zustands I_B im Falle von [Pt(L1)(acac)] auf $\tau_{I(B)} = 21.5 \text{ } \mu\text{s}$, bei [Pt(L2)(acac)] auf $\tau_{I(B)} = 8.5 \text{ } \mu\text{s}$.

[Ir(thpy)₂(acac)] und [Ir(L1)₂(acac)]

Der Komplex [Ir(thpy)₂(acac)] kristallisiert in der zentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Typisch für Ir(III)-Acetylacetonat-Komplexe mit d^6 -Elektronenkonfiguration ist die verzerrt oktaedrische Koordination des Metallzentrums und die *cis*-Anordnung der koordinierenden C-Atome sowie die *trans*-Anordnung der koordinierenden N-Atome der Thienylpyridin-Liganden. Die Bindungslängen und Bindungswinkel befinden sich in einem Bereich, den man von anderen cyclometallierten Ir(III)-Komplexen kennt. Die Elementarzelle beinhaltet vier [Ir(thpy)₂(acac)]-Moleküle. Der kürzeste Abstand zweier benachbarter Pyridin-Fragmente der cyclometallisierenden Liganden zweier Komplexe beträgt ca. 3.34 \AA , was auf schwache $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Pyridin-Ringen benachbarter [Ir(thpy)₂(acac)]-Komplexe schließen lässt.

Das Kühlen auf cryogene Temperaturen führt bei beiden Komplexen in einer Dichlormethan-Matrix zur Ausbildung von wenig intensiven, definierten Einbaulagen in Kombination mit einer sehr intensiven Untergrundemission, die auf eine starke inhomogene Verteilung der Ir(III)-Komplexe zurückzuführen ist. Bei $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ wird nur eine Einbaulage gebildet, bei $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ hingegen findet man zwei Einbaulagen, die einen energetischen Abstand von $\approx 220 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen. Im Falle von $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ werden alle lagenselektiven Untersuchungen an der Einbaulage höchster Energie (Einbaulage B) durchgeführt. Für $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ ergibt sich aus lagenselektiven Emissions- und Anregungsmessungen eine gesamte Nullfeldaufspaltung von $\Delta E_{\text{III,I}} = 33 \text{ cm}^{-1}$ und die Aufspaltung der Zustände I und II beträgt $\Delta E_{\text{II,I}} = 3.5 \text{ cm}^{-1}$. Der elektronische 0-0-Übergang $\text{III} \leftrightarrow 0$ liegt bei 17571.5 cm^{-1} . Im Falle von $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ findet man eine gesamte Nullfeldaufspaltung von $\Delta E_{\text{III,I}} \approx 17 \text{ cm}^{-1}$ und die energetische Aufspaltung der Zustände I und II kann spektral nicht aufgelöst werden. Der elektronische 0-0-Übergang $\text{III} \leftrightarrow 0$ liegt bei 17293 cm^{-1} . Anhand der Größe der jeweiligen gesamten Nullfeldaufspaltung können die T_1 -Zustände der beiden Komplexe als überwiegend ^3LC mit signifikanten $^1,^3\text{MLCT}$ -Beimischungen klassifiziert werden. Jedoch sollte bei dem Komplex $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ die Zumischung an $^1,^3\text{MLCT}$ -Charakter aufgrund der deutlich kleineren Nullfeldaufspaltung geringer sein als bei $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$. Eine Ursache für die kleinere Nullfeldaufspaltung des Komplexes $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ verglichen mit $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ könnte möglicherweise in bei $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ größeren energetischen Differenzen (Energienenner) zwischen dem T_1 -Zustand und höher liegenden, durch Spin-Bahn-Kopplung beimischenden Singulett- und Triplett-Zuständen liegen. Hervorgerufen werden könnten die größeren Energiedifferenzen durch die geringere Emissionsenergie von $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ verglichen mit $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$. Bei $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ ergibt sich aus einer Boltzmann-Auftragung der Intensitäten der elektronischen Ursprünge I und II eine etwa vierfach größere radiative Rate des elektronischen Übergangs $\text{II} \rightarrow 0$ bezogen auf den elektronischen Übergang $\text{I} \rightarrow 0$. Neben den elektronischen 0-0-Übergängen der Triplett-Unterniveaus I und II weisen die Emissionsspektren des Komplexes $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ einige Vibrationssatelliten im Bereich der Metall-Ligand- und der Intra-Ligand-Schwingungen auf. Dabei werden Schwingungssatelliten gefunden, die selektiv an die elektronischen Übergänge $\text{I} \rightarrow 0$ bzw. $\text{II} \rightarrow 0$ koppeln, sowie Schwingungssatelliten, die man in Kombination mit beiden 0-0-Übergängen findet.

Aus der Anpassung der Systemlebensdauer durch eine Drei-Niveau-Fitfunktion ergeben sich im Falle von $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ Emissionslebensdauern der T_1 -Unterniveaus von $\tau_I = 113 \mu\text{s}$, $\tau_{II} = 35 \mu\text{s}$ und $\tau_{III} = 1.5 \mu\text{s}$, bei $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ Emissionslebensdauern von $\tau_I = 130 \mu\text{s}$, $\tau_{II} = 64 \mu\text{s}$ und $\tau_{III} = 2.1 \mu\text{s}$. Außerdem kann durch die Anpassung der Systemlebensdauer für den Komplex $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ die spektral nicht auflösbare energetische Aufspaltung der Zustände I und II zu $\Delta E_{II,I} \approx 3 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt werden. Für $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$ kann mit Hilfe der Systemlebensdauer die Zeitkonstante der Spin-Gitter-Relaxation zwischen den Zuständen II und I zu $\tau_{II,I}^{\text{SLR}} \approx 1.4 \mu\text{s}$ berechnet werden, für $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ zu $\tau_{II,I}^{\text{SLR}} \approx 1 \mu\text{s}$.

Substitutionseffekte

Ein Vergleich der $S_0 \leftrightarrow T_1$ Übergangsenergien bei tiefen Temperaturen zeigt eine zunehmende Rotverschiebung der $S_0 \leftrightarrow T_1$ Übergangsenergie von der unsubstituierten Verbindung $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})]$ über $[\text{Pt}(\text{L1})(\text{acac})]$ hin zu $[\text{Pt}(\text{L2})(\text{acac})]$. Der $S_0 \leftrightarrow T_1$ Übergang der niederenergetischsten Einbaulage A von $[\text{Pt}(\text{L1})(\text{acac})]$ ist dabei um $\approx 800 \text{ cm}^{-1}$, der $S_0 \leftrightarrow T_1$ Übergang der niederenergetischsten Einbaulage A von $[\text{Pt}(\text{L2})(\text{acac})]$ um $\approx 1850 \text{ cm}^{-1}$, bezogen auf die energetische Lage des $II/III \leftrightarrow 0$ Übergangs (17998 cm^{-1}) der unsubstituierten Verbindung, rotverschoben. Betrachtet man die beiden Ir(III)-Komplexe, ist der elektronische Übergang $III \leftrightarrow 0$ der hochenergetischsten Einbaulage B der Verbindung $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{acac})]$ um $\approx 280 \text{ cm}^{-1}$ rotverschoben, bezogen auf den $III \leftrightarrow 0$ Übergang des unsubstituierten Komplexes $[\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})]$. Entsprechende Trends werden auch bei $T = 300 \text{ K}$ und $T = 77 \text{ K}$ gefunden. Die Ursache der Rotverschiebung liegt zum einen in einer veränderten Delokalisation und zum anderen bei Donor-/Akzeptor-Effekten, die durch die verschiedenen Substituenten am 2-(2-Thienyl)pyridin-Grundgerüst hervorgerufen werden. Der aromatische bzw. heteroaromatische Substituent stabilisiert das LUMO etwas stärker als das zugehörige HOMO, woraus die beobachtete Rotverschiebung des elektronischen Übergangs resultiert.

Außerdem wurde festgestellt, dass mit zunehmender Rotverschiebung der Emission die Emissionslebensdauer sowie die Emissionsquantenausbeute der jeweiligen Komplexe kontinuierlich abnimmt (siehe Tabelle 13). Dieser Trend, sowohl für die Emissionslebensdauer als auch für die Emissionsquantenausbeute, kann hauptsächlich

auf die *energy gap law* zurückgeführt werden, d.h. auf die mit abnehmender Energiedifferenz $\Delta E(T_1-S_0)$ zunehmend an Wichtigkeit gewinnende nicht-radiative Rate k^{nr} in der Desaktivierung des jeweiligen angeregten Zustands T_1 . Beispielsweise nimmt in der Reihe [Pt(thpy)(acac)], [Pt(L1)(acac)] und [Pt(L2)(acac)] die nicht-radiative Rate k^{nr} um etwa den Faktor 6 zu, von [Ir(thpy)₂(acac)] zu [Ir(L1)₂(acac)] um etwa den Faktor 1.5.

Pt(II)/Ir(III)-“Pärchen“

Aus einem Vergleich der Pt(II)- und Ir(III)-Komplexe, welche jeweils den gleichen chromophoren Liganden sowie Hilfsliganden aufweisen ([Pt(thpy)(acac)] und [Ir(thpy)₂(acac)] bzw. [Pt(L1)(acac)] und [Ir(L1)₂(acac)]), gehen deutliche Unterschiede in ihren photophysikalischen Eigenschaften hervor. Bei beiden Pt(II)/Ir(III)-“Pärchen“ zeigt jeweils der Ir(III)-Komplex die deutlich größere Nullfeldaufspaltung, die kürzere Emissionslebensdauer, die größere Emissionsquantenausbeute und die größere radiative Rate k^f (siehe auch Tabelle 13). Erklärt werden können diese Unterschiede eines “Pärchens“, indem man die verschiedenen Koordinationsgeometrien der beiden Metallzentren in Betracht zieht. Pt(II)-Komplexe mit d^8 -Elektronenkonfiguration weisen eine verzerrt quadratisch-planare Koordination auf, Ir(III)-Komplexe mit d^6 -Elektronenkonfiguration eine verzerrt oktaedrische Koordination. Im Falle der verzerrt oktaedrischen Koordination der Ir(III)-Komplexe ist die Spin-Bahn-Kopplung wesentlich effektiver, als es bei dem entsprechenden verzerrt quadratisch-planar koordinierten Pt(II)-Komplex der Fall ist. Ausschlaggebend dafür ist, dass bei verzerrt oktaedrischen Komplexen die besetzten d-Orbitale des Zentralions eine weniger starke energetische Aufspaltung zeigen (verglichen mit einer verzerrt quadratisch-planaren Koordination). Dies hat eine deutlich kleinere Energiedifferenz $\Delta E(^1MLCT_1-^3MLCT_2)$ zur Folge und führt somit aufgrund der kleineren Energiedifferenz zu einer stärkeren Spin-Bahn-Kopplung. Die stärkere Spin-Bahn-Kopplung spiegelt sich in den bereits erwähnten Unterschieden in den photophysikalischen Eigenschaften wider.

Fazit

Metallorganische Komplexe, die als Triplett-Emitter in OLEDs zum Einsatz kommen sollen, müssen gewisse Eigenschaften wie z.B. hohe Emissionsquantenausbeuten und

kurze Emissionslebensdauern aufweisen. Der emittierende Triplett-Zustand T_1 sollte also signifikanten MLCT-Charakter besitzen. Wie aus den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit hervorgeht, sind die drei cyclometallierten Pt(II)-Komplexe [Pt(thpy)(acac)], [Pt(L1)(acac)] und [Pt(L2)(acac)] aufgrund ihrer jeweils relativ geringen Nullfeldaufspaltung und langen Emissionslebensdauer sowie im Falle von [Pt(L1)(acac)] und [Pt(L2)(acac)] zudem noch relativ kleinen Emissionsquantenausbeute nicht die erste Wahl als effiziente OLED-Emitter, vor allem dann nicht, wenn hohe Helligkeiten erforderlich sind. Bei hohen Stromdichten, wie sie für hohe Helligkeiten notwendig sind, kann die jeweils relativ lange Emissionslebensdauer der Pt(II)-Komplexe zu Sättigungseffekten und bimolekularen Quenchprozessen führen. Möglicherweise können sie trotzdem als OLED-Emitter bei kleinen bis mittleren Stromdichten, als Sensoren oder als Materialien für *Bioimaging* Verwendung finden [125, 155]. Bei Verwendung von Ir(III) anstelle von Pt(II) als Zentralion verändert sich die Koordinationsgeometrie und dadurch, wie aus den Untersuchungen in dieser Arbeit hervorgeht, können die photophysikalischen Eigenschaften drastisch beeinflusst werden. Bei den beiden cyclometallierten Komplexen [Ir(thpy)₂(acac)] und [Ir(L1)₂(acac)] wäre möglicherweise, aufgrund des jeweils größeren MLCT-Charakters des emittierenden T_1 -Zustands und der daraus resultierenden größeren Emissionsquantenausbeute und kürzeren Emissionslebensdauer, ein Einsatz in OLEDs denkbar. Dies gilt besonders für den Komplex [Ir(thpy)₂(acac)], dessen Emissionsquantenausbeute in PMMA $\phi_{\text{PL}} \approx 0.7$ beträgt.

Daraus folgt, dass für die Entwicklung effizienter Triplett-Emitter für den Einsatz in OLEDs nicht nur Modifikationen am chromophoren Liganden von Bedeutung sind, sondern in entscheidendem Maße auch die Koordinationsgeometrie des Emitters und die damit verknüpften Spin-Bahn-Kopplungspfade eine Rolle spielen.

10 Literaturverzeichnis

- [1] *Organometallchemie*; Elschenbroich, C., Ed.; Teubner: Wiesbaden, 2003.
- [2] Seyferth, D. *Organometallics* **2001**, *20*, 2–6.
- [3] Drew, S. M.; Janzen, D. E.; Buss, C. E.; MacEwan, D. I.; Dublin, K. M.; Mann, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8414–8415.
- [4] Buss, C. E.; Mann, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1031–1039.
- [5] Demas, J. N.; DeGraff, B. A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 317–351.
- [6] Tang, W.-S.; Lu, X.-X.; Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2714–2720.
- [7] Wong, K. M.-C.; Tang, W.-S.; Lu, X.-X.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1492–1498.
- [8] Zhao, Q.; Cao, T.; Li, F.; Li, X.; Jing, H.; Yi, T.; Huang, C. *Organometallics* **2007**, *26*, 2077–2081.
- [9] Chen, H.; Zhao, Q.; Wu, Y.; Li, F.; Yang, H.; Yi, T.; Huang, C. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11075–11081.
- [10] Mak, C. S. K.; Pentlechner, D.; Stich, M.; Wolfbeis, O. S.; Chan, W. K.; Yersin, H. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2173–2175.
- [11] Belmore, K. A.; Vanderpool, R. A.; Tsai, J. C.; Khan, M. A.; Nicholas, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2004–2005.
- [12] Maruyama, T.; Yamamoto, T. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 3806–3810.
- [13] Hissler, M.; McGarrah, J. E.; Connick, W. B.; Geiger, D. K.; Cummings, S. D.; Eisenberg, R. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 115–137.

- [14] Beletskaya, I.; Moberg, C. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2320–2354.
- [15] Kuninobu, Y.; Kawata, A.; Takai, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11368–11369.
- [16] Peyratout, C. S.; Aldridge, T. K.; Crites, D. K.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4484–4489.
- [17] Lo, K. K.-W.; Chan, J. S.-W.; Lui, L.-H.; Chung, C.-K. *Organometallics* **2004**, *23*, 3108–3116.
- [18] Lo, K. K.-W.; Hui, W.-K.; Chung, C.-K.; Tsang, K. H.-K.; Ng, D. C.-M.; Zhu, N.; Cheung, K.-K. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1434–1450.
- [19] Nazeeruddin, M. K.; Pechy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G. B.; Bignozzi, C. A.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613–1624.
- [20] Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; Iha, N. Y. M. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1343 – 1361.
- [21] Mayo, E. I.; Kilså, K.; Tirrell, T.; Djurovich, P. I.; Tamayo, A.; Thompson, M. E.; Lewis, N. S.; Gray, H. B. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2006**, *5*, 871–873.
- [22] Robertson, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2338–2345.
- [23] Tse, C. W.; Man, K. Y. K.; Cheng, K. W.; Mak, C. S. K.; Chan, W. K.; Yip, C. T.; Liu, Z. T.; Djurisić, A. B. *Chem.–Eur. J.* **2007**, *13*, 328–335.
- [24] Wong, W.-Y.; Wang, X.-Z.; He, Z.; Djurisić, A. B.; Yip, C.-T.; Cheung, K.-Y.; Wang, H.; Mak, C. S. K.; Chan, W.-K. *Nature Mater.* **2007**, *6*, 521–527.
- [25] *Organic Light-Emitting Devices: A Survey*; Shinar, J., Ed.; Springer, AIP Press: Berlin, 2004.

- [26] *Organic Light-Emitting Diodes: Principles, Characteristics, and Processes*; Kalinowski, J., Ed.; Marcel Dekker: New York, 2005.
- [27] *Organic Light-Emitting Devices. Synthesis, Properties and Applications*; Müllen, K., Scherf, U., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
- [28] *Organic Light-Emitting Materials and Devices*; Li, Z., Meng, H., Eds.; CRC/Taylor & Francis: Boca Raton, 2007.
- [29] *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*; Yersin, H., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
- [30] Baldo, M.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **2000**, *403*, 750–753.
- [31] Tamayo, A. B.; Garon, S.; Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I. M.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8723–8732.
- [32] Cocchi, M.; Kalinowski, J.; Virgili, D.; Williams, J. A. G. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 113302.
- [33] Cocchi, M.; Kalinowski, J.; Fattori, V.; Williams, J. A. G.; Murphy, L. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 073309.
- [34] Schwartz, G.; Reineke, S.; Rosenow, T. C.; Walzer, K.; Leo, K. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1319–1333.
- [35] Tanaka, D.; Sasabe, H.; Li, Y.-J.; Su, S.-J.; Takeda, T.; Kido, J. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, L10–L12.
- [36] Adachi, C.; Baldo, M.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048–5051.
- [37] Brooks, J.; Babayan, Y.; Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055–3066.
- [38] Reineke, S.; Lüssem, B.; Leo, K. *Phys. Unserer Zeit* **2009**, *40*, 170–171.

- [39] http://www.displayforum.de/market_gasman.htm, 2008.
- [40] Yersin, H. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *241*, 1–26.
- [41] Yersin, H.; Finkenzeller, W. J. Triplet Emitters for Organic Light-Emitting Diodes: Basic Properties. In *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*; Yersin, H., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2008; pp 1–97.
- [42] Reineke, S.; Walzer, K.; Leo, K. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 125328.
- [43] Reineke, S.; Schwartz, G.; Walzer, K.; Leo, K. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 123508.
- [44] Kappaun, S.; Slugovc, C.; List, E. J. W. *Int. J. Mol. Sci.* **2008**, *9*, 1527–1547.
- [45] Meng, H.; Herron, N. Organic Small Molecule Materials for Organic Light-Emitting Diodes. In *Organic Light-Emitting Materials and Devices*; Li, Z., Meng, H., Eds.; CRC/Taylor & Francis: Boca Raton, 2007; pp 295–412.
- [46] Hertel, D.; Müller, C.; Meerholz, K. *Chem. Unserer Zeit* **2005**, *39*, 336–347.
- [47] Shinar, J.; Savvateev, V. Introduction to Organic Light-Emitting Devices. In *Organic Light-Emitting Devices: A Survey*; Shinar, J., Ed.; Springer, AIP Press: Berlin, 2004; pp 1–42.
- [48] Aziz, H.; Popovic, Z. D. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4522–4532.
- [49] Walzer, K.; Maennig, B.; Pfeiffer, M.; Leo, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1233–1271.
- [50] Saxena, K.; Jain, V. K.; Mehta, D. S. *Opt. Mater.* **2009**, *32*, 221–233.
- [51] Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913–915.
- [52] Ulbricht, C.; Beyer, B.; Friebe, C.; Winter, A.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4418–4441.

- [53] Holder, E.; Langeveld, B. M. W.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1109–1121.
- [54] Laquai, F.; Park, Y.-S.; Basché, T. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1203–1231.
- [55] Schütz, C.; Höfer, B.; Jaiser, F.; Krueger, H.; Thesen, M.; Janietz, S.; Köhler, A. *phys. stat. sol. (b)* **2008**, *245*, 810–813.
- [56] Thesen, M. W.; Krueger, H.; Janietz, S.; Wedel, A.; Graf, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 389–402.
- [57] Perepichka, D. F.; Meng, H.; Ling, M.-M. Phosphorescent Polymer Light-Emitting Devices. In *Organic Light-Emitting Materials and Devices*; Li, Z., Meng, H., Eds.; CRC/Taylor & Francis: Boca Raton, 2007; pp 413–449.
- [58] Lo, S.-C.; Burn, P. L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1097–1116.
- [59] Lo, S.-C.; Male, N. A. H.; Markham, J. P. J.; Magennis, S. W.; Burn, P. L.; Salara, O. V.; Samuel, I. D. W. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 975–979.
- [60] Geffroy, B.; le Roy, P.; Prat, C. *Polym. Int.* **2006**, *55*, 572–582.
- [61] Forrest, S. R.; Bradley, D. D. C.; Thompson, M. E. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1043–1048.
- [62] Giebink, N.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 235215.
- [63] Su, S.-J.; Gonmori, E.; Sasabe, H.; Kido, J. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4189–4194.
- [64] Li, Y.-J.; Sasabe, H.; Su, S.-J.; Tanaka, D.; Takeda, T.; Pu, Y.-J.; Kido, J. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 140–141.
- [65] Sasabe, H.; Chiba, T.; Su, S.-J.; Pu, Y.-J.; Nakayama, K.-I.; Kido, J. *Chem. Commun.* **2008**, 5821–5823.
- [66] Watanabe, S.; Ide, N.; Kido, J. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, 1186–1188.

- [67] Tao, Y.; Wang, Q.; Ao, L.; Zhong, C.; Qin, J.; Yang, C.; Ma, D. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1759–1765.
- [68] Peng, T.; Bi, H.; Liu, Y.; Fan, Y.; Gao, H.; Wang, Y.; Hou, Z. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8072–8074.
- [69] Baldo, M.; Segal, M. *phys. stat. sol. (a)* **2004**, *201*, 1205–1214.
- [70] Wilson, J. S.; Dhoot, A. S.; Seeley, A. J. A. B.; Khan, M. S.; Kohler, A.; Friend, R. H. *Nature* **2001**, *413*, 828–831.
- [71] Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 14422–14428.
- [72] Lamansky, S.; Kwong, R. C.; Nugent, M.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E. *Organic Electronics* **2001**, *2*, 53–62.
- [73] Gong, X.; Ma, W.; Ostrowski, J. C.; Bazan, G. C.; Moses, D.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 615–619.
- [74] Lane, P. A.; Palilis, L. C.; O'Brien, D. F.; Giebeler, C.; Cadby, A. J.; Lidzey, D. G.; Campbell, A. J.; Blau, W.; Bradley, D. D. C. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 235206.
- [75] Finkenzeller, W. J. *Dissertation, Universität Regensburg*, 2008.
- [76] Reufer, M.; Walter, M. J.; Lagoudakis, P. G.; Hummel, A. B.; Kolb, J. S.; Roskos, H. G.; Scherf, U.; Lupton, J. M. *Nature Mater.* **2005**, *4*, 340–346.
- [77] Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books: Sausalito, 1991.
- [78] Hedley, G. J.; Ruseckas, A.; Samuel, I. D. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *450*, 292–296.
- [79] Yersin, H.; Donges, D. *Top. Curr. Chem.* **2001**, *214*, 81–186.

- [80] Donges, D.; Nagle, J. K.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3040–3048.
- [81] *Elektronenstruktur organischer Moleküle*; Klessinger, M., Ed.; Verlag Chemie: Weinheim, 1982.
- [82] *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*; McGlynn, S. P., Azumi, T., Kinoshita, M., Eds.; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, New Jersey, 1969.
- [83] Rausch, A. F.; Homeier, H. H. H.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Yersin, H. *Proc. of SPIE* **2007**, *6655*, 66550F.
- [84] Yersin, H.; Gallhuber, E.; Hensler, G. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *140*, 157–162.
- [85] Rausch, A. F.; Homeier, H. H. H.; Yersin, H. *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *29*, 193–235.
- [86] *Handbook of Photochemistry, Second Edition*; Murov, S. L., Carmichael, J., Hug, G. L., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1993.
- [87] Rausch, A. F.; Thompson, M. E.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1928–1937.
- [88] Fischer, G. *Vibronic Coupling*; Academic Press: London, 1984.
- [89] Denning, R. G. *Vibronic Processes in Inorganic Chemistry*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1989.
- [90] Ballhausen, C. J. *Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes*; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1991.
- [91] Hochstrasser, R. M. *Molecular Aspects of Symmetry*; W. A. Benjamin, Inc.: New York, 1966.
- [92] Herzberg, G.; Teller, E. *Z. Phys. Chem.* **1933**, *B21*, 410.
- [93] Albrecht, A. C. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 354–365.
- [94] Braun, D.; Hensler, G.; Gallhuber, E.; Yersin, H. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1067–1073.

- [95] Yersin, H.; Humbs, W.; Strasser, J. *Top. Curr. Chem.* **1997**, *191*, 153–249.
- [96] Waller, I. *Z. f. Physik* **1932**, *79*, 370–388.
- [97] de Kronig, R. L. *Physica* **1939**, *6*, 33–43.
- [98] Van Vleck, J. H. *Phys. Rev.* **1940**, *57*, 426–447.
- [99] Walker, M. B. *Can. J. Phys.* **1968**, *46*, 1347–1353.
- [100] Walker, M. B. *Phys. Rev.* **1967**, *162*, 199–208.
- [101] Scott, P. L.; Jeffries, C. D. *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 32–51.
- [102] Abragam, A.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; Clarendon Press: Oxford, 1970.
- [103] Henderson, B.; Imbusch, G. F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*; Clarendon Press: Walton Street, Oxford, UK, 1989.
- [104] Manenkov, A. A.; Orbach, R. *Spin-Lattice-Relaxation in Ionic Solids*; Harper & Row: New York, 1966.
- [105] Orbach, R.; Blume, M. *Phys. Rev. Lett.* **1962**, *8*, 478–480.
- [106] Homeier, H. H. H.; Strasser, J.; Yersin, H. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *316*, 280–284.
- [107] Strasser, J.; Homeier, H. H. H.; Yersin, H. *Chem. Phys.* **2000**, *255*, 301–316.
- [108] Yersin, H.; Strasser, J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 331–364.
- [109] Hofbeck, T. *Diplomarbeit, Universität Regensburg*, 2007.
- [110] Finkenzeller, W. J.; Yersin, H. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *377*, 299–305.
- [111] Hager, G. D.; Crosby, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7031–7037.

- [112] Azumi, T.; O'Donnell, C. M.; McGlynn, S. P. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 2735–2742.
- [113] Harrigan, R. W.; Crosby, G. A. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 3468–3476.
- [114] Striplin, D. R.; Crosby, G. A. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *221*, 426–430.
- [115] Striplin, D. R.; Crosby, G. A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 163–175.
- [116] Shpol'skii, E. V. *Sov. Phys. Usp.* **1960**, *3*, 372.
- [117] Schützenmeier, S. *Dissertation, Universität Regensburg*, 1992.
- [118] Merle, A. M.; Lamotte, M.; Risemberg, S.; Hauw, C.; Gaultier, J.; Grivet, J. P. *Chem. Phys.* **1977**, *22*, 207–214.
- [119] Lamotte, M.; Merle, A. M.; Jousset-Dubien, J.; Dupuy, F. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *35*, 410–416.
- [120] Jansen, G.; Noort, M.; van Dijk, N.; van der Waals, J. H. *Mol. Phys.* **1980**, *39*, 865–880.
- [121] Richards, J. L.; Rice, S. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 2014–2023.
- [122] Leach, S. *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 457–480.
- [123] Venkatesan, K.; Kouwer, P. H. J.; Yagi, S.; Müller, P.; Swager, T. M. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 400–407.
- [124] Breu, J.; Range, K.-J.; von Zelewski, A.; Yersin, H. *Acta Cryst.* **1997**, *C53*, 562–565.
- [125] Kozhevnikov, D. N.; Kozhevnikov, V. N.; Ustinova, M. M.; Santoro, A.; Bruce, D. W.; König, B.; Czerwieńiec, R.; Fischer, T.; Zabel, M.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4179–4189.
- [126] Giordano, T. J.; Rasmussen, P. G. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1628–1634.

- [127] Ghedini, M.; Pucci, D.; Crispini, A.; Barberio, G. *Organometallics* **1999**, *18*, 2116–2124.
- [128] Cho, J.-Y.; Domercq, B.; Barlow, S.; Suponitsky, K. Y.; Li, J.; Timofeeva, T. V.; Jones, S. C.; Hayden, L. E.; Kimyonok, A.; South, C. R.; Weck, M.; Kippelen, B.; Marder, S. R. *Organometallics* **2007**, *26*, 4816–4829.
- [129] Katoh, M.; Miki, K.; Kai, Y.; Tanaka, N.; Kasai, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 611–612.
- [130] Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, I.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1704–1711.
- [131] Evans, N. R.; Sudha Devi, L.; Mak, C. S. K.; Watkins, S. E.; Pascu, S. I.; Köhler, A.; Friend, R. H.; Williams, C. K.; Holmes, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6647–6656.
- [132] Bandini, M.; Bianchi, M.; Valenti, G.; Piccinelli, F.; Paolucci, F.; Monari, M.; Umani-Ronchi, A.; Marcaccio, M. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1439–1448.
- [133] McGee, K. A.; Mann, K. R. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7800–7809.
- [134] Sandee, A. J.; Williams, C. K.; Evans, N. R.; Davies, J. E.; Boothby, C. E.; Kohler, A.; Friend, R. H.; Holmes, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7041–7048.
- [135] Xu, M.; Wang, G.; Zhou, R.; An, Z.; Zhou, Q.; Li, W. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3149–3154.
- [136] Yersin, H.; Huber, P.; Wiedenhofer, H. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *132*, 35–42.
- [137] Becker, D.; Yersin, H.; von Zelewski, A. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *235*, 490–496.
- [138] Humbs, W.; Yersin, H. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *265*, 139–147.

- [139] Rausch, A. F.; Murphy, L.; Williams, J. A. G.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11407–11414.
- [140] Wiedenhofer, H.; Schützenmeier, S.; von Zelewski, A.; Yersin, H. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13385–13391.
- [141] Yersin, H.; Donges, D.; Humbs, W.; Strasser, J.; Sitters, R.; Glasbeek, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4915–4922.
- [142] Demtröder, W. *Laserspektroskopie*; Springer-Verlag: Berlin, 1991.
- [143] Dick, B.; Nickel, B. *Chem. Phys.* **1986**, *110*, 131–143.
- [144] Donges, D. *Dissertation, Regensburg*, 1997.
- [145] Jansen, G.; Noort, M. *Spectrochim. Acta* **1976**, *A32*, 747–753.
- [146] Rausch, A. F. *Diplomarbeit, Regensburg*, 2006.
- [147] Gallhuber, E.; Hensler, G.; Yersin, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4818–4822.
- [148] Strasser, J. *Dissertation, Universität Regensburg*, 1999.
- [149] Rausch, A. F.; Yersin, H. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *484*, 261–265.
- [150] Finkenzeller, W. J.; Hofbeck, T.; Thompson, M. E.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5076–5083.
- [151] Finkenzeller, W. J.; Stössel, P.; Yersin, H. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *397*, 289–295.
- [152] Rausch, A. F.; Thompson, M. E.; Yersin, H. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468*, 46–51.
- [153] Tinti, D. S.; El-Sayed, M. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 2529–2549.
- [154] Yersin, H.; Donges, D.; Nagle, J. K.; Sitters, R.; Glasbeek, M. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 770–777.

- [155] Fischer, T.; Czerwieniec, R.; Hofbeck, T.; Osminina, M. M.; Yersin, H. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *486*, 53–59.
- [156] Schmidt, J.; Wiedenhofer, H.; von Zelewski, A.; Yersin, H. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 226–229.
- [157] Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Lee, H.-E.; Adachi, C.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4304–4312.
- [158] Ikeda, S.; Yamamoto, S.; Nozaki, K.; Ikeyama, T.; Azumi, T.; Burt, J. A.; Crosby, G. A. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8538–8541.
- [159] Nozaki, K. *J. Chin. Chem. Soc.* **2006**, *53*, 101–112.
- [160] Caspar, J. V.; Kober, E. M.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 630–632.
- [161] Kober, E. M.; Caspar, J. V.; Lumpkin, R. S.; Meyer, T. J. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3722–3734.
- [162] Stufkens, D. J.; Vlcek, A. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 127–179.
- [163] Tsuboyama, A.; Okada, S.; Ueno, K. Highly Efficient Red-Phosphorescent Iridium Complexes. In *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*; Yersin, H., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2008; pp 163–183.
- [164] Obara, S.; Itabashi, M.; Okuda, F.; Tamaki, S.; Tanabe, Y.; Ishii, Y.; Nozaki, K.; Haga, M.-a. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8907–8921.
- [165] Kozhevnikov, V. N.; Ustinova, M. M.; Slepukhin, P. A.; Santoro, A.; Bruce, D. W.; Kozhevnikov, D. N. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4096–4098.
- [166] Cho, J.-Y.; Suponitsky, K. Y.; Li, J.; Timofeeva, T. V.; Barlow, S.; Marder, S. R. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4090–4093.

- [167] Mdleleni, M. M.; Bridgewater, J. S.; Watts, R. J.; Ford, P. C. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2334–2342.
- [168] Nonoyama, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 767–768.
- [169] Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A. *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343–350.
- [170] Sheldrick, G. M. *SHELXL-97. Program for crystal structure refinement*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [171] *Technische Unterlagen der Firma Varian, 2004.*
- [172] *Technische Unterlagen der Firma HORIBA Jobin Yvon, 2004.*
- [173] Kawamura, Y.; Sasabe, H.; Adachi, C. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43*, 7729–7730.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Hartmut Yersin. Er war nicht nur für die sehr interessante Themenstellung verantwortlich, sondern zeigte auch ein sehr großes Interesse, den Fortgang der Arbeit durch ständige Bereitschaft zu Anregungen und Diskussionen zu unterstützen.

Ausdrücklich möchte ich mich weiterhin bei Herrn Prof. Dr. Bernhard Dick und seinen Mitarbeitern für das angenehme Arbeitsklima am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie bedanken.

Verbunden bin ich in ganz besonderer Weise meinen Freunden und Kollegen Herrn Dipl.-Phys. Thomas Hofbeck und Herrn Dr. Uwe Monkowius für die stets engagierte und produktive Zusammenarbeit und das freundschaftliche Arbeitsklima.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Rafal Czerwieniec, Herrn Dr. Walter Finkenzeller, Herrn Dipl.-Phys. Ralph Huber, Herrn Dipl.-Phys. Markus Leitl, Herrn cand.-Chem. Oliver Masur und Herrn Dipl.-Chem. Andreas Rausch für die kollegiale Zusammenarbeit.

Frau M. M. Osminina (geb. Ustinova) sei herzlich gedankt für die Bereitstellung von Substanzen, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Herrn Dr. Rafal Czerwieniec sei an dieser Stelle nochmals gedankt für die Unterstützung bei Synthesen und die Bereitstellung von Substanzen.

Mein Dank gilt weiterhin Frau Ulrike Berg und Frau Madeleine von Sanden-Flohe für Ihre Hilfe bei technischen und organisatorischen Problemen.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn Dr. Manfred Zabel für die Erstellung der Festkörperstrukturen bedanken.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) sei für die Bereitstellung der finanziellen Mittel gedankt.

Ein besonders herzlicher Dank geht an meine Eltern Ludwig und Margot, meinen Bruder Johannes sowie Stefanie für die Unterstützung im privaten Bereich. Zu guter Letzt möchte ich mich noch bei Marta und Walter für die vielen unvergesslichen Stunden herzlich bedanken.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Regensburg, den 27.10.2010

(Tobias Fischer)