

FH MÜNSTER
University of Applied Sciences



Masterarbeit

Entwicklung N-heterocyclischer Samarium(III)-β-Diketon-Komplexe für TSPs

Einfluss der Ligandenstruktur auf Triplettzustände, Intensität, Temperatursensitivität und Lumineszenzlebensdauer

FH Münster

University of Applied Sciences

Fachbereich Chemieingenieurwesen

Patrik Landwehr

Matrikelnummer: 1176492

Erstprüfer: Prof. Dr. rer. nat. habil. Michael Schäferling

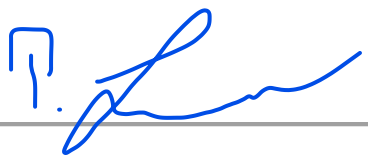
Zweitprüfer: Dr. rer. nat. Christian Klein

Die vorliegende Masterarbeit entstand im Rahmen einer Kooperation zwischen der Fachhochschule Münster, Fachbereich Chemieingenieurwesen, Arbeitsgruppe „Photonische Materialien“ (Prof. Dr. Michael Schäferling) und dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Institut für Aerodynamik und Strömungstechnik, Göttingen.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe. Alle wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Arbeiten anderer übernommene Inhalte sind als solche kenntlich gemacht. Sämtliche bei der Anfertigung dieser Arbeit verwendeten Quellen und Hilfsmittel sind angegeben. Die Arbeit wurde weder in gleicher noch in ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und wurde bisher nicht veröffentlicht. Für die Datenverarbeitung und grafische Darstellung wurden neben OriginLab auch Python-basierte Auswertungen eingesetzt. Die Implementierung erfolgte unter Verwendung der Entwicklungsumgebung Visual Studio Code. Zur Unterstützung bei einzelnen Programmieraufgaben wurde ein KI-gestütztes Werkzeug verwendet. Sämtliche erzeugten Abbildungen, Auswertungen und wissenschaftlichen Interpretationen wurden vom Verfasser überprüft, angepasst und eigenständig erstellt. Mir ist bekannt, dass eine falsche Erklärung rechtliche Konsequenzen nach sich ziehen kann.

Steinfurt, 26.08.2026

Ort, Datum



Unterschrift

Diese Abschlussarbeit wurde dem Prüfungsamt des Fachbereichs Chemieingenieurwesen der FH Münster vorgelegt am:

26.08.2026

„Ich habe keine besondere Begabung, sondern bin nur leidenschaftlich neugierig.“

Albert Einstein (1879–1955)

Danksagung

Mein großer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Michael Schäferling, dessen Betreuung und Unterstützung in dieser Arbeit von großem Wert waren. Er hatte jederzeit ein offenes Ohr und stand mir bei fachlichen Diskussionen und sonstigen Anliegen immer zur Seite. Für alles, was ich von ihm und innerhalb der Arbeitsgruppe lernen durfte und das Vertrauen in meine Arbeit, bin ich sehr dankbar.

Außerdem möchte ich Herrn Dr. Christian Klein vom DLR in Göttingen danken, dass ich diese großartige Möglichkeit erhalten habe, dieses kooperative Projekt durchführen zu können. Mit dem DLR zusammen hat dieses Projekt einen wichtigen und anwendungsorientierten Fokus erhalten. Auch das DLR mit Dr. Klein stand mir bei inhaltlichen und organisatorischen Fragen stets unkompliziert und hilfsbereit zur Seite.

Mein herzlicher Dank geht auch an Dr. Vladimir Ondrus. Er hat mich durch die gesamte Arbeit begleitet und stand mir durch sein Fachwissen als Experte auf dem Gebiet der temperatursensitiven Farben und durch seine Erfahrungen in der organischen Synthese stets hilfreich zur Seite. Durch sein Engagement hat er maßgeblich am Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Außerdem möchte ich der gesamten Arbeitsgruppe des Labors für photonische Materialien, darunter Frau Dr. Georgette Bernice Salieb-Beugelaar und dem ehemaligen Mitarbeiter Herrn Fabian Namockel, M.Sc., für die angenehme Zeit im Labor danken. Insbesondere Dr. Georgette Bernice Salieb-Beugelaar möchte ich für ihre Hilfe bei den Bereitstellungen von Bauteilen aus dem 3D-Drucker für Messaufbauten danken. Zudem möchte ich mich bei Raphael Steinbach, M.Sc. und Florian Rosner, M.Sc aus der Arbeitsgruppe AG Tailored Optical Materials für nette Gespräche und Ideenaustausche bei einer Tasse Kaffee danken. Auch dem Team des Labors für instrumentelle Analytik möchte ich für die Unterstützung und die Bereitstellung der GC/MS und des IR-Spektrometers danken.

Zum Schluss möchte ich mich noch herzlich bei meiner Familie bedanken, die mich jederzeit und mit allen Mitteln unterstützt hat. Schließlich danke ich meiner Freundin Marla, die mich immer wieder aufgebaut hat und immer hinter mir stand. Ohne euch wäre ich niemals so weit gekommen.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1
1.1 Temperaturmessung und temperatursensitive Farben (TSP) 1
1.2 Lanthanoidkomplexe als Lumineszenzmaterialien 2
1.3 Motivation für Samarium(III)-Komplexe 3
1.4 Forschungsstand und wissenschaftliche Fragestellung 3
1.5 Zielsetzung der Arbeit 4
2 Theoretische Grundlagen 5
2.1 Elektronenkonfiguration der Ln(III)-Ionen 5
2.2 Termsymbole und Russell-Saunders-Kopplung 5
2.3 Photophysik von Lanthanoidkomplexen 7
2.3.1 Grundlagen Lumineszenz und Jablonski-Diagramm 7
2.3.2 Antenneneffekt 9
2.3.3 Thermische Löschung der Lumineszenz 9
2.4 Lumineszenzlebensdauer und zeitaufgelöste Messmethoden 11
2.4.1 Physikalische Grundlagen der Lumineszenzlebensdauer (Lifetime) von Samarium(III) 13
2.4.2 Physikalische Basis der Lifetime 14
2.5 Theoretische Grundlagen der quantenchemischen Berechnungen (ORCA / DFT) 16
2.5.1 DFT-Typen und Funktionale 17
2.5.2 Computer-Setup (ORCA) 17
2.5.3 Berechnung der T_1-Energie 18
2.5.4 Relevanz für Sm^{3+}-Sensibilisierung 18
3 Experimenteller Teil 20
3.1 Generelle Anmerkungen 20
3.2 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der β-Diketon-Liganden 20
3.3 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Samarium(III)-Komplexe 21
3.4 Charakterisierungsmethoden der Liganden und Komplexe 22
3.4.1 Absorptions- und Emissionsspektroskopie 22
3.4.2 UV/Vis-Spektroskopie 22
3.4.3 GC/MS-Messungen 22
3.4.4 IR-Spektroskopie 22
3.4.5 Bestimmung der Temperatursensitivität (Intensitätsmethode) 23
3.4.6 Zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen (Lifetime-Methode) 23
3.5 Vorbereitung der TSP-Proben in Polyurethan 24
3.6 Vorbereitung der TSP-Proben in weiteren Polymeren 24
4 Ergebnisse und Diskussion 25

4.1 Ligandendesign und Strukturvariationen Sm(III)-Komplexe 25
4.1.1 Übersicht der synthetisierten Sm(III)-Komplexe 26
4.1.2 Auswahl und Einfluss des Co-Liganden Bathophenanthrolin 27
4.2 Charakterisierung der Liganden 28
4.2.1 GC/MS-Analyse 28
4.2.2 IR-spektroskopische Charakterisierung 29
4.2.3 UV/Vis-spektroskopische Untersuchung und Bestimmung molarer Extinktionskoeffizienten 32
4.3 Quantenchemische Untersuchung der β-Diketon-Liganden 33
4.3.1 Berechnungsstrategie 33
4.3.2 Berechnete Triplettenergien (T_1) und Energieabstände zu Sm^{3+} 34
4.4 Photophysikalische Charakterisierung der Sm(III)-Komplexe 37
4.4.1 Allgemeine Anregungs- und Emissionseigenschaften 37
4.4.2 Temperaturabhängige Lumineszenzintensität (in Polymermatrix) 40
4.4.2.1 Versuchsreihe Pyridin/Pyridin 40
4.4.2.2 Versuchsreihe Pyridin/Thiophen 46
4.4.2.2.1 Einfluss der Polymermatrix 49
4.4.2.3 Versuchsreihe Phenyl/Pyridin 52
4.4.2.4 Einfluss elektronenarmer Heteroaromaten auf Ligandensynthese und Lumineszenzeigenschaften der Sm(III)-Komplexe 55
4.5 Zusammenhang zwischen Ligandenstruktur, Triplettenergie und Sensoreigenschaften 57
4.5.1 Zusammenhang zwischen T_1-Energie und Lumineszenzintensität 57
4.5.2 Zusammenhang T_1-Energie und Temperatursensitivität 59
4.5.3 Zusammenfassende Designstrategie und Modellbewertung 61
4.6 Temperaturabhängige Lumineszenzlebensdauer (Lifetime) der Sm(III)-TSPs 62
4.6.1 Bestimmung der Lumineszenzlebensdauer mittels RLD und Abklingkurve 62
4.6.1.1 Abklingkurven PLM042 und PLM044 (3-Thiophen/3-Pyridin-System) 68
4.6.1.2 Einfluss der Polymermatrix auf die Lifetime (Probe PLM042/44) 72
4.6.2 Zusammenfassung Lifetime Ergebnisse 73
4.7 Analyse der elektronischen Eigenschaften ausgewählter Liganden 76
4.7.1 Berechnete Absorptionseigenschaften und Oszillatorstärken 76
4.7.2 Analyse der Grenzorbitale (HOMO/LUMO) und Spindichte 77
5 Zusammenfassung und Fazit 82
6 Ausblick 85
7 Literaturverzeichnis 87
8 Anhang 92
8.1 Energieniveaudiagramme T_1-Energien β-Dikteton Liganden 92
8.2 Anregungs- und Emissionsspektren 93

8.3 IR-Spektren 96
8.4 GC-Chromatogramme und Massenspektren 100
8.5 Temperaturabhängige Emissionsspektren 106
8.6 UV/Vis-Spektren 121
8.7 Temperaturabhängige Lumineszenzlebensdauer-Messungen 126
8.8 TD-DFT-berechnete Singulett-Anregungszustände 132

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung des Aufbaus und Funktionsprinzips einer temperatursensitiven Farbe (TSP) [7]. 1
Abbildung 2: Beispiel einer temperatursensitiven Beschichtung (TSP) zur berührungslosen Erfassung von Temperaturverteilungen auf einem aerodynamischen Profil. Temperaturunterschiede werden durch unterschiedliche Graustufen dargestellt [3]. 2
Abbildung 3: Strukturformel eines TSP - Luminophors am Beispiel eines Europium(III)-β-Diketon-Komplexes. Adaptiert nach Ondrus et al. [3] 2
Abbildung 4: Übergänge des Samarium(III)-Ions (Ausschnitt) [18] 7
Abbildung 5: Jablonski-Diagramm zur übersichtlichen Darstellung der photophysikalischen Prozesse der Fluoreszenz und Phosphoreszenz [31] 8
Abbildung 6: Energietransfermechanismus zwischen organischen Liganden ("Antenne") und Lanthanoid-Ion [18] 9
Abbildung 7: Prozess der Temperaturlöschung anhand eines Konfigurationskoordinatendiagramms [31] 11
Abbildung 8: Lumineszenz-Lifetime Kurven. Die Kurven repräsentieren exponentielle Intensitätsabfälle mit verschiedenen Zerfallskonstanten bzw. Lifetimes τ. Eine längere Lifetime entspricht dabei einem langsameren Intensitätsabfall [34] 12
Abbildung 9: Darstellung der Relaxationsraten mit Einfluss auf die Lifetime. Dabei beschreiben krS und krT die strahlenden Übergänge aus dem Singulett- bzw. Triplettzustand und kic und $kisc$ die nichtstrahlenden Prozesse der internen Konversion bzw. des Intersystem Crossings. Die nichtstrahlende Deaktivierung aus dem Triplettzustand wird durch die Rate $knrT$ beschrieben [32] 12
Abbildung 10: Schematische Darstellung des zeitaufgelösten Messverfahrens zur Bestimmung der Lifetime [6] 13
Abbildung 11: Ausschnitt Dieke-Diagramm für Ln(III)-Ionen in Wasser [27] 14
Abbildung 12: Schematische Darstellung des Designprinzips durch Variation der T_1-Energie organischer β-Diketon Liganden. 19
Abbildung 13: Flussdiagramm Ablauf Rechenmodell der ORCA-Rechnungen 20

Abbildung 14: Allgemeines Reaktionsschema Ligandensynthese (Claisen-Kondensation)...21
Abbildung 15: Allgemeines Reaktionsschema Sm-DPP-Komplexsynthese 21
Abbildung 16: Setup / Hardware des Time-Gated-Lifetime-Imaging-Systems.....24
Abbildung 17: Übersicht der untersuchten β-Diketon-Liganden, gruppiert nach den jeweiligen Synthesereihen 25
Abbildung 18: Allgemeine Struktur des Sm(III)-β-Diketon Komplexes.....26
Abbildung 19: Strukturformel Bathophenanthrolin.....28
Abbildung 20: Chromatogramm Ligand PLM036; c = 100 mg/L.....28
Abbildung 21: Massenspektrum Hauptsignal PLM036.....29
Abbildung 22: FT-IR-Spektrum Ligand PLM036 [Gelbe Markierungen für charakteristische Bandenpositionen].....29
Abbildung 23: Normierte und vertikal gegeneinander verschobene FT-IR-Spektren der Liganden 3-Thiophen/3-Pyridin, Phenyl/3-Pyridin und 3-Pyridin/3-Pyridin. Die Spektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit normiert und vertikal versetzt. 30
Abbildung 24: Vergleich der normierten FT-IR-Spektren des Liganden PLM036S und des entsprechenden Samarium(III)-Komplexes.....30
Abbildung 25: UV/Vis-Absorptionsspektrum des β-Diketon-Liganden PLM036 in Dichlormethan [c = 2,5 mg/L, $\lambda max = 347\ nm$].....32
Abbildung 26: Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten des β-Diketon-Liganden PLM036 nach dem Lambert-Beer-Gesetz. Auftragung der Absorbanz bei $\lambda max = 347\ nm$ gegen die molare Konzentration mit linearem Fit.....32
Abbildung 27: Berechnete adiabatische Triplettenergien $E(T1)$ auf B3LYP-Level der untersuchten Thiophen/Pyridin-β-Diketon-Liganden im Vergleich zum emissiven $^4G_{5/2}$-Niveau des Sm^{3+}-Ions bei $17.800\ cm-1$. Die rot gestrichelten Linien kennzeichnen die jeweiligen Energieabstände ΔE ($T_1 - {}^4G_{5/2}$) / cm^{-1}.....35
Abbildung 28: Anregungs-Emissions-Matrix (unten) sowie extrahierte Anregungs- und Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM001 [Ligand: 3-Py/3-Py] (c = 0,25 mmol/L) (oben). Die Emissionsintensität wurde in der Matrix zur besseren Vergleichbarkeit auf das jeweilige Maximum normiert. Das Anregungsspektrum wurde bei einer Emissionswellenlänge von $\lambda em = 648\ nm$, das Emissionsspektrum bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda ex = 365\ nm$ aufgenommen.....37
Abbildung 29: Normierte Anregungs-Emissions-Matrizen (c = 0,25 mmol/L) (oben) ausgewählter Sm(III)-Komplexe mit unterschiedlichen β-Diketon-Liganden sowie Darstellung der entsprechenden Komplexstrukturen. Links unten: PLM013 (Phenyl/3-Pyridin-System); rechts unten: PLM042 (3-Thiophen/3-Pyridin-System). 38

Abbildung 30: Normierte Anregungs- und Emissionsspektren der Sm(III)-Komplexe der Thiophen/Pyridin-Versuchsreihe (c = 0,25 mmol/L). Die Anregungsspektren wurden bei $\lambda em = 648\,nm$, die Emissionsspektren bei $\lambda ex = 365\,nm$ in Dichlormethan aufgenommen. 39
Abbildung 31: Strukturformel Komplex PLM003 bzw. PLM001 40
Abbildung 32: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM003 im Bereich von 500–700 nm. Die Messungen wurden bei Temperaturen von 10–50 °C unter $\lambda ex = 365\,nm$ aufgenommen. Das zweite Spektrum bei 10 °C kennzeichnet die Hysterese.41
Abbildung 33: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM003 im Bereich von 500–700 nm (oben) sowie Auftragung der Emissionsintensität des dominierenden Übergangs bei etwa 644 nm in Abhängigkeit von der Temperatur (unten). Die experimentellen Daten wurden durch eine empirische lineare Regression beschrieben mit der Verfahrensstandardabweichung als schattierter Bereich. 42
Abbildung 34: Strukturformel Komplex PLM011 43
Abbildung 35: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM011 im Bereich von 500–700 nm bei 10, 30 und 50 °C (oben) sowie lokale Sensorkennlinie der Emissionsintensität des dominierenden Sm^{3+}-Übergangs (unten). Die experimentellen Daten wurden durch eine lineare Regression beschrieben. 44
Abbildung 36: Strukturformel PLM042 47
Abbildung 37: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM042 in PUR im Temperaturbereich von 0–60 °C unter Anregung bei 405 nm. 47
Abbildung 38: Lokale Sensorkennlinien ausgewählter Sm(III)-Komplexe der Pyridin/Thiophen-Reihe. Auftragung der Emissionsintensität des dominierenden Sm^{3+}-Übergangs in Abhängigkeit von der Temperatur für PLM042 (links, 3-Thiophen/3-Pyridin-System, Anregung bei 405 nm) und PLM016 (rechts, 2-Thiophen/3-Pyridin-System, Anregung bei 365 nm). Die experimentellen Daten wurden durch lineare Regression beschrieben.....48
Abbildung 39: Vergleich der lokalen Temperatursensitivität ST des Sm(III)-Komplexes PLM042 in unterschiedlichen Polymermatrizen. Die Sensitivitäten wurden für die Anregungswellenlängen 365 nm (Quadrate) und 405 nm (Dreiecke) bestimmt. 50
Abbildung 40: Vergleich der lokalen Temperatursensitivitäten ST der Sm(III)-Komplexe PLM042 und PLM044 in den Polymermatrizen PMMA und Poly4TBS. Die untersuchten Anregungswellenlängen sind durch Quadrate (365 nm) und Dreiecke (405 nm) dargestellt. Die gefüllten Symbole entsprechen PLM042, die offenen Symbole PLM044. 51
Abbildung 41: Strukturformel PLM013 (links) und PLM039 (rechts).....52
Abbildung 42: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM013 in PUR im Temperaturbereich von 0–60 °C unter Anregung bei 365 nm. 53

Abbildung 43: Lokale Sensorkennlinie des Sm(III)-Komplexes PLM013 in PUR unter 365 nm Anregung im Temperaturbereich von 0–60 °C. Die Emissionsintensität des dominierenden Sm^{3+}-Übergangs wurde in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen und mittels linearer Regression ausgewertet. 53
Abbildung 44: Strukturformel PLM041 (links; Pyrazin-System) und PLM022 (rechts, Pyrimidin-System) 55
Abbildung 45: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM022 in PUR im Temperaturbereich von 10, 30 und 50 °C (sowie Hysterese bei 10 °C) unter Anregung bei 365 nm. 55
Abbildung 46: Zusammenhang zwischen dem berechneten Energieabstand $\Delta E = [T_1 - {}^4G_{5/2}]$ und der relativen Lumineszenzintensität $Irel$ ausgewählter Sm(III)-Komplexe in PUR. Kreise kennzeichnen Messungen bei 365 nm Anregung, Dreiecke Messungen bei 405 nm Anregung. Die Farben unterscheiden die untersuchten Ligandenklassen Pyridin/Pyridin (blau), Phenyl/Pyridin (grün) und Thiophen/Pyridin (magenta).....58
Abbildung 47: Zusammenhang zwischen der experimentell bestimmten Temperatursensitivität ST der untersuchten Sm(III)-Komplexe und dem berechneten Energieabstand $\Delta E = [T_1 - {}^4G_{5/2}]$ zwischen dem ligandenzentrierten Triplettzustand und dem emittierenden Sm^{3+}-Niveau. Die Datenpunkte sind nach den untersuchten Ligandenklassen Pyridin/Pyridin (blau), Phenyl/Pyridin (grün) und Thiophen/Pyridin (magenta) sowie nach der verwendeten Anregungswellenlänge (Kreis: 365 nm, Dreieck: 405 nm) differenziert dargestellt.....59
Abbildung 48: Schematische Darstellung der integrierten Fläche eines monoexponentiellen Zerfalls für die Standard RLD-Methode [69] 63
Abbildung 49: Temperaturabhängige Änderung der mittels RLD bestimmten effektiven Lumineszenzlebensdauer ausgewählter Sm(III)-TSP-Systeme. Dargestellt sind die linearen Anpassungen der Lebensdauerverläufe von PLM039 (oben) und PLM016 (unten) im Temperaturbereich von 0–60 °C. Die Fehlerbalken entsprechen der Streuung der Wiederholungsmessungen bei 0 °C, 30 °C und 60 °C. 66
Abbildung 50: Vergleich der temperaturabhängigen effektiven Lumineszenzlebensdauer der Sm(III)-TSP-Systeme PLM013 und PLM039 im Temperaturbereich von 0–60 °C, bestimmt mittels Rapid-Lifetime-Determination (RLD). 67
Abbildung 51: Vergleich der bei 0 °C aufgenommenen Lumineszenzabklingkurven ausgewählter Sm(III)-TSP-Systeme mit monoexponentiellen Anpassungen [Delay Messpunkt 1 = 2 µs]. Die bestimmten Lumineszenzlebensdauern und Bestimmtheitsmaße der Fits sind in der Legende angegeben.....68

Abbildung 52: Temperaturabhängige Lumineszenzabklingkurven des Sm(III)-TSP-Systems PLM042 mit monoexponentiellen Anpassungen im Temperaturbereich von 0–60 °C [Delay Messpunkt 1 = 2 µs]. 70
Abbildung 53: Logarithmische Darstellung der temperaturabhängigen Lumineszenzabklingkurven von PLM042 mit monoexponentiellen Anpassungen. Die aus den Fits bestimmten Lifetimes sind für die jeweiligen Temperaturen angegeben. 71
Abbildung 54: Vergleich der Lumineszenzabklingkurven des Sm(III)-TSP-Systems auf Basis des 3-Thiophen/3-Pyridin-Liganden in unterschiedlichen Polymeren bei 0 °C mit monoexponentiellen Anpassungen. Die erhaltenen Lifetime-Werte sowie Bestimmtheitsmaße der Fits sind angegeben. 72
Abbildung 55: Vergleich der Lumineszenzabklingkurven des Sm(III)-TSP-Systems auf Basis des 3-Thiophen/3-Pyridin-Liganden in Poly-4-TBS (oben) und PMMA (unten) bei 0 °C, 30 °C und 60 °C mit monoexponentiellen Anpassungen. Die erhaltenen Lifetime-Werte sowie Bestimmtheitsmaße der Fits sind angegeben. 75
Abbildung 56: Räumliche Verteilung der berechneten Grenzorbitale (HOMO links, LUMO rechts) der Ligandensysteme PLM042 (3-Thiophen/3-Pyridin, oben) und PLM003 (3-Pyridin/3-Pyridin, unten). Die Berechnungen wurden auf dem B3LYP/def2-TZVP-Niveau durchgeführt und die Molekülorbitale mit IboView visualisiert. 77
Abbildung 57: Berechnete Spindichteverteilungen der optimierten $T1$-Zustände der Ligandensysteme PLM036 (3-Thiophen/3-Pyridin, rechts) und OV309 (3-Pyridin/3-Pyridin, links). Die Berechnungen wurden auf dem B3LYP/def2-TZVP-Niveau durchgeführt und die Spindichten mit Avogadro visualisiert. 78
Abbildung 58: Schematische Darstellung der berechneten elektronischen Zustandsenergien und der angenommenen photophysikalischen Prozesse des Liganden OV309 (3-Pyridin/3-Pyridin). Dargestellt sind die Grundzustände ($S0$), angeregten Singulettzustände ($S1/Sn$), der niedrigste Triplettzustand ($T1$) sowie der anschließende Energietransfer auf das Sm(III)-Ion. 80
Abbildung 59: Schematische Darstellung der berechneten elektronischen Zustandsenergien und der angenommenen photophysikalischen Prozesse des Liganden PLM036 (3-Thiophen/3-Pyridin). Dargestellt sind die Grundzustände ($S0$), angeregten Singulettzustände ($S1/Sn$), der niedrigste Triplettzustand ($T1$) sowie der anschließende Energietransfer auf das Sm(III)-Ion. 81

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zuordnung der Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl L zu den spektroskopischen Bezeichnungen der Termsymbole. 6
Tabelle 2: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten und synthetisierten β-Diketon-Liganden sowie deren Herkunft, Aufarbeitung und isolierte Ausbeuten. 26
Tabelle 3: Übersicht der synthetisierten Samarium(III)-Komplexe und isolierten Ausbeuten.27
Tabelle 4: Charakteristische IR-Banden der freien β-Diketon-Liganden.....31
Tabelle 5: Qualitative Veränderungen nach der Komplexierung 31
Tabelle 6: Aus UV/Vis-spektroskopischen Messungen bestimmte Absorptionsmaxima und molare Extinktionskoeffizienten ausgewählter β-Diketon-Liganden. 33
Tabelle 7: Berechnete adiabatische Triplettenergien der untersuchten β-Diketon-Liganden und Energieabstände zum emittierenden Sm^{3+}-Niveau auf B3LYP-Level. 34
Tabelle 8: Reihenübergreifende, aus den quantenchemisch berechneten adiabatischen Triplettenergien abgeleitete Strukturtrends der untersuchten β-Diketon-Liganden. Die Aussagen beziehen sich jeweils auf den Vergleich strukturell möglichst ähnlicher Liganden innerhalb des vorliegenden Datensatzes. 36
Tabelle 9: Temperaturabhängige Lumineszenzeigenschaften der Sm(III)-Komplexe der Pyridin/Pyridin-Reihe sowie berechnete energetische Parameter der entsprechenden β-Diketon-Liganden. 45
Tabelle 10: Temperaturabhängige Lumineszenzeigenschaften der Sm(III)-Komplexe der Pyridin/Thiophen-Reihe sowie berechnete energetische Parameter der entsprechenden β-Diketon-Liganden. 48
Tabelle 11: Temperaturabhängige Lumineszenzeigenschaften von PLM016, PLM042 und PLM044 in unterschiedlichen Polymermatrizen 49
Tabelle 12: Temperaturabhängige Lumineszenzeigenschaften der Sm(III)-Komplexe der Phenyl/Pyridin-Reihe sowie berechnete energetische Parameter der entsprechenden β-Diketon-Liganden. 54
Tabelle 13: Temperaturabhängige Lumineszenzeigenschaften des Sm(III)-Komplexes PLM022 [Pyrimidin/2-Thiophen] sowie berechnete energetische Parameter. 56
Tabelle 14: Vergleich der mittels RLD bestimmten effektiven Lumineszenzlebensdauern bei 0 °C sowie der absoluten und relativen Temperaturabhängigkeiten ausgewählter Sm(III)-basierter TSP-Systeme. 64
Tabelle 15: Vergleich der mittels RLD und Abklingkurven-Fit bestimmten Lumineszenzlebensdauern bei 0 °C sowie deren relativen Abweichungen.....65
Tabelle 16: Vergleich der absoluten und relativen Temperaturabhängigkeiten aus den Lifetime-Werten der Sm(III)-basierten TSP-Systeme 74

Tabelle 17: Vergleich der relativen temperaturinduzierten Änderungen von Lifetime und Lumineszenzintensität ausgewählter Sm(III)-TSP-Systeme. 74
Tabelle 18: Zentrale Struktur–Eigenschafts-Beziehungen zwischen quantenchemischen Parametern und experimentellen Sensoreigenschaften der untersuchten Sm(III)-Komplexe84
Tabelle 19: Übersicht Versuchsreihe PLM042 und PLM044 [3-Th/3-Py-System].....85

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	***Bedeutung***
Bphen	Bathophenanthrolin
CCD	Charge-Coupled Device
DFT	Density Functional Theory
TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory
GC/MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
ISC	Intersystem Crossing
IC	Internal Conversion
MPR	Multiphononen-Relaxation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
ORCA	Quantum-Chemistry-Programmpaket ORCA
PUR	Polyurethan
PMMA	Polymethylmethacrylat
RLD	Rapid Lifetime Determination
Sm(III)	dreiwertiges Samarium
TSP	Temperature-Sensitive Paint
UV/Vis	Ultraviolett-/Vis-Spektroskopie
DPP	Dipyridilpropandion
Py	Pyridin
Ph	Phenyl
Th	Thiophen
CF_3-Ph	Trifluormethyl-substituiertes Phenyl
S_0	Elektronischer Grundzustand
S_1	Niedrigster angeregter Singulettzustand
T_1	Niedrigster angeregter Triplettzustand

1 Einleitung

1.1 Temperaturmessung und temperatursensitive Farben (TSP)

Die Temperatur stellt eine der wichtigsten physikalischen Messgrößen in Wissenschaft und Technik dar [1]. Insbesondere in der Aerodynamik und Strömungsmechanik ist die präzise Bestimmung von Oberflächentemperaturen von zentraler Bedeutung, da sie Informationen über Wärmeübertragungsprozesse, Grenzschichtübergänge, Strömungsablösungen sowie Stoßwellenphänomene liefert [2]. Für die Validierung numerischer Simulationen und die Untersuchung komplexer Strömungsfelder werden Messverfahren benötigt, die eine hohe räumliche und zeitliche Auflösung ermöglichen [3].

Temperaturmessungen werden in zwei Kategorien unterteilt: Kontaktmessungen und kontaktlose Messungen [4]. Konventionelle Temperaturmessverfahren (Thermoelemente oder Widerstandsthermometer) können präzise Messwerte liefern, erlauben jedoch meistens nur punktuelle Messungen. Bei komplexen Geometrien oder schnell veränderlichen Strömungen stoßen solche Verfahren daher an ihre Grenzen. Aus diesem Grund wurden in den vergangenen Jahrzehnten optische Messmethoden entwickelt, die eine kontaktlose und flächenaufgelöste Bestimmung der Temperatur ermöglichen können [2].
Eine etablierte Methode stellen sogenannte Temperatursensitive Farben (*engl. Temperature-Sensitive Paints; kurz TSPs*) dar.

TSPs sind lumineszierende Beschichtungssysteme zur berührungslosen und flächenaufgelösten Temperaturmessung. Hierzu werden geeignete Lumineszenzfarbstoffe oder -komplexe in einer Polymermatrix immobilisiert und als dünne Schicht auf die zu untersuchende Oberfläche aufgebracht. Nach optischer Anregung emittieren die enthaltenen Lumineszenzmaterialien (bzw. aktive Farbstoffe; *engl. active dyes* [5]) Licht, dessen sich ändernde Intensität [2] oder Lebensdauer als temperaturabhängige Messgröße genutzt werden kann [5,6].

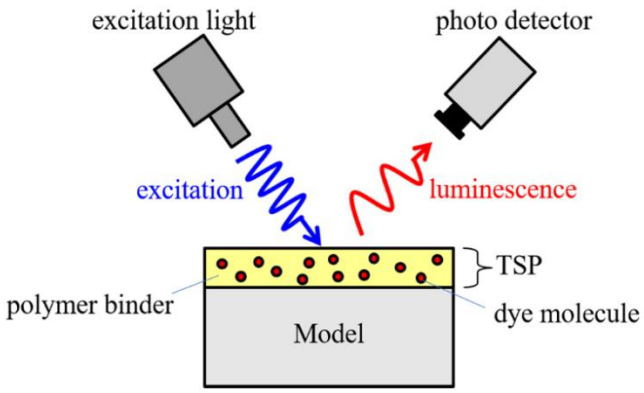


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Aufbaus und Funktionsprinzips einer temperatursensitiven Farbe (TSP) [7].

TSPs ermöglichen somit die flächenhafte Erfassung von Temperaturverteilungen mit hoher räumlicher Auflösung und haben sich insbesondere in der experimentellen Aerodynamik als leistungsfähige Messmethode etabliert [2,3].

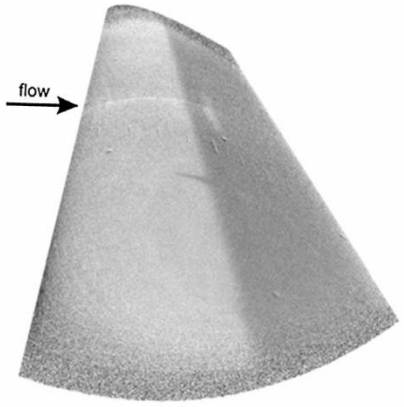


Abbildung 2: Beispiel einer temperatursensitiven Beschichtung (TSP) zur berührungslosen Erfassung von Temperaturverteilungen auf einem aerodynamischen Profil. Temperaturunterschiede werden durch unterschiedliche Graustufen dargestellt [3].

1.2 Lanthanoidkomplexe als Lumineszenzmaterialien

Die Entwicklung moderner TSPs geht auf die Arbeiten von Kolodner et al. Anfang der 1980er Jahre zurück [8,9]. Dabei wurden erstmals temperaturabhängige Lumineszenzbeschichtungen auf Basis des Europium-Komplexes Europium-thenoyltrifluoracetonat (EuTTA) in einer Poly(methylmethacrylat)-Matrix zur berührungslosen und flächenaufgelösten Temperaturmessung eingesetzt [8]. Die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz beruht dabei auf thermisch aktivierten nichtstrahlenden Relaxationsprozessen, welche die Quantenausbeute der Eu^{3+}-Emission beeinflussen [10]. Bereits diese frühen Systeme kombinierten die charakteristischen Eigenschaften von Lanthanoidionen mit organischen Liganden, die als lichtabsorbierende Antennen fungieren und die aufgenommene Anregungsenergie effizient auf das Metallzentrum übertragen [11].

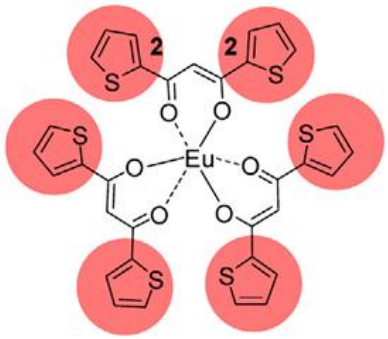


Abbildung 3: Strukturformel eines TSP - Luminophors am Beispiel eines Europium(III)-β-Diketon-Komplexes. Adaptiert nach Ondrus et al. [3].

Insbesondere am DLR Göttingen wird der Komplex „OV322“ aufgrund seiner herausragenden Eigenschaften für TSP-Messungen bei Raumtemperatur bevorzugt. OV322 ist ein $Eu(dtm)_3$-Komplex (siehe Abb. 3). Dieses Eu(III)-1,3-Di(2-thienyl)propan-1,3-dion weist, in Kombination mit hoher Emissionsintensität und einer vernachlässigbar geringen Druckempfindlichkeit, eine Temperatursensitivität von über 4 $\%K^{-1}$ auf [3].
Dieses Konzept der Komplexierung durch organische Liganden bildet bis heute die Grundlage moderner lanthanoidbasierter TSP-Systeme [3,12–14]. Daraus ergeben sich neue Möglichkeiten im Bereich des molekularen Ligandendesigns [15]. Neben Lanthanoiden können auch Übergangsmetallkomplexe mit Ruthenium als TSP-Farbstoffe fungieren [7].

1.3 Motivation für Samarium(III)-Komplexe

Für zeitaufgelöste Temperaturmessungen stellt die Lumineszenzlebensdauer einen entscheidenden Parameter dar [6]. Die maximal erreichbare Messfrequenz wird wesentlich durch die Zerfallszeit des Lumineszenzsignals bestimmt [2,10]. Während Europium-Komplexe häufig Lebensdauern von mehreren hundert Mikrosekunden aufweisen [3,10,16], besitzt Samarium(III) im Vergleich zu Europium(III) insgesamt deutlich kürzere Zerfallszeiten im Bereich einiger zehn Mikrosekunden [17].
Dadurch eröffnen sich neue Möglichkeiten für zeitaufgelöste Temperaturmessungen mit höheren Messfrequenzen. Samarium(III)-Ionen in Form von β-Diketon-Komplexen stellen daher vielversprechende Kandidaten für die Entwicklung neuartiger schneller temperatursensitiver Farben dar als Alternative gegenüber den bestehenden Europium(III)-Systemen.

Die photophysikalischen Eigenschaften von Samariumkomplexen werden dabei maßgeblich durch die Struktur der verwendeten Antennenliganden bestimmt [15,18]. Für eine gezielte Entwicklung leistungsfähiger Samarium-basierter Sensoren ist daher ein grundlegendes Verständnis dieser Zusammenhänge erforderlich.

1.4 Forschungsstand und wissenschaftliche Fragestellung

Die Sensibilisierung von Lanthanoidionen durch organische Liganden wurde in den vergangenen Jahrzehnten intensiv untersucht [15,19–22]. Dabei konnte gezeigt werden, dass insbesondere die energetische Lage des niedrigsten Triplettzustands eine entscheidende Rolle für die Effizienz des Energietransfers auf das Lanthanoidion spielt [15,20]. Insbesondere für Europium wurden dazu Studien mit β-Diketon-Liganden durchgeführt [22].

Während dazu für Europium Studien mit β -Diketon-Liganden zu den entsprechenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen durchgeführt wurden [22], existieren für Samarium(III)- β -Diketon-Komplexe bislang nur wenige systematische Untersuchungen im Zusammenhang mit TSPs.

Insbesondere die Zusammenhänge zwischen Ligandenstruktur, Triplettzustandsenergie, Lumineszenzlebensdauer und Temperatursensitivität sind bisher nur unzureichend aufgeklärt. Die Masterthesis von Herrn Fabian Rohr aus 2023, welche ebenfalls mit dem DLR Göttingen verfasst wurde, gibt eine Übersichtsarbeit für Samarium(III)-β-Diketon-Komplexe als TSPs [23].

Es wird gezeigt, dass gerade diese Fragestellungen für die Entwicklung schneller und empfindlicher TSPs zunehmend an Bedeutung gewinnen. Die Kombination aus quantenchemischen Berechnungen und experimenteller Photophysik bietet hierbei die Möglichkeit, molekulare Ursachen für unterschiedliche Sensoreigenschaften gezielt zu identifizieren.

1.5 Zielsetzung der Arbeit

Aufbauend auf den Arbeiten von Rohr [23] und der vorausgegangenen Projektarbeit ist das Ziel dieser Arbeit die Entwicklung und Untersuchung neuartiger Samarium(III)-β-Diketon-Komplexe für den Einsatz in TSPs. Hierzu werden Liganden mit stickstoffhaltigen Heterozyklusstrukturen als symmetrische β-Diketon-Systeme oder in Kombination mit aromatischen- oder Thiophen-Einheiten synthetisiert und hinsichtlich ihres Einflusses auf die photophysikalischen Eigenschaften der resultierenden Komplexe untersucht.

Im Rahmen der Projektarbeit konnte die grundsätzliche Eignung von Samarium(III)-β-Diketon-Komplexen für den Einsatz als TSPs nachgewiesen werden. Dabei wurden ausschließlich symmetrisch substituierte β-Diketon-Liganden mit Pyridyl-Substituenten untersucht, um den Einfluss der Position des Stickstoffatoms innerhalb des Pyridinrings auf die photophysikalischen Eigenschaften der resultierenden Samariumkomplexe zu analysieren. Es zeigte sich, dass die Ligandenstruktur einen deutlichen Einfluss auf die Lumineszenzintensität und die Temperatursensitivität besitzt.

Ein besonderer Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Korrelation zwischen quantenchemisch berechneten Triplettzustandsenergien und den experimentell bestimmten Lumineszenz-, Lifetime- und Sensoreigenschaften der entsprechenden Samariumkomplexe. Durch die Kombination von Ligandendesign, Dichtefunktionaltheorie, spektroskopischer Charakterisierung sowie temperaturabhängigen Intensitäts- und Lifetime-Messungen sollen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen identifiziert werden, die eine gezielte Entwicklung kurzlebiger und gleichzeitig temperatursensitiver Samarium-basierter TSP-Systeme ermöglichen. Darüber hinaus soll untersucht werden, inwieweit sich die experimentell beobachteten Unterschiede in Emissionsintensität, Lumineszenzlebensdauer und Temperatursensitivität durch quantenchemisch berechnete Triplettzustände und elektronische

Strukturmerkmale der verwendeten Liganden erklären lassen. Ziel ist somit die Ableitung von molekularen Designprinzipien für zukünftige Samarium-basierte Temperatursensoren.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Elektronenkonfiguration der Ln(III)-Ionen

Die optischen Eigenschaften der Lanthanoide beruhen auf der charakteristischen Elektronenkonfiguration. Für dreiwertige Lanthanoidionen, welche die häufigste Oxidationsstufe in Koordinationsverbindungen darstellen, lautet die allgemeine Elektronenkonfiguration [Xe]$4f^n$ [24].

Im Gegensatz zu den d-Orbitalen von Übergangsmetallen befinden sich die 4f-Orbitale radial innerhalb der vollständig besetzten 5s- und 5p-Unterschalen. Dadurch werden die 4f-Elektronen gegenüber dem Einfluss der umgebenden Liganden weitgehend abgeschirmt. Die Wechselwirkung zwischen den 4f-Elektronen und dem Ligandenfeld ist daher vergleichsweise schwach, sodass die Energieniveaus nur wenig durch die chemische Umgebung beeinflusst werden. Daraus lassen sich die für Lanthanoidionen typischen schmalen Emissionsbanden ableiten, die zu einer hohen spektralen Farbreinheit der Lumineszenz führen [24]. Die in dieser Arbeit relevante Emissionsbande der Lumineszenz des Sm(III)-Ions liegt bei etwa 648 nm im charakteristischen orange-roten Spektralbereich [25].

2.2 Termsymbole und Russell-Saunders-Kopplung

Zur Beschreibung der elektronischen Zustände von Lanthanoidionen werden sogenannte Termsymbole [$^{2S+1}L_J$] verwendet. Diese ergeben sich aus der Kopplung der Drehimpulse der Elektronen innerhalb der teilweise besetzten 4f-Schale. Die Grundlage hierfür bildet die Russell-Saunders-Kopplung (LS-Kopplung), welche für 4f-Systeme eine geeignete Näherung zur Beschreibung der elektronischen Zustände ist. Dabei werden die Bahndrehimpulse l_i der einzelnen Elektronen zum Gesamtbahndrehimpuls L und die Spins s_i zum Gesamtspin S gekoppelt. Die resultierenden Quantenzahlen ergeben sich aus den Vektorsummen der Einzelbeiträge [26]:

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^{N} (\vec{s}_i)$$

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^{N} (\vec{l}_i)$$

Anschließend koppeln Gesamtbahn- und Gesamtspinmoment über die Spin-Bahn-Wechselwirkung zum Gesamtdrehimpuls J:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^{N} (\vec{j_i}) = \sum_{i=1}^{N} (\vec{l_i} + \vec{s_i})$$

Der Betrag der jeweiligen Drehimpulse wird durch die zugehörigen Quantenzahlen beschrieben:

$$| \vec{L} | = \sqrt{L(L+1)}\hbar$$

$$| \vec{S} | = \sqrt{S(S+1)}\hbar$$

$$| \vec{J} | = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$

Die Quantenzahl L wird durch die Buchstaben S, P, D, F, G, H und I für die Werte $L = 0,1,2,3,4,5$ bzw. 6 dargestellt.

Tabelle 1: Zuordnung der Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl L zu den spektroskopischen Bezeichnungen der Termsymbole.

L	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**…**
Symbol	S	P	D	F	G	H	…

Die Spinmultiplizität wird durch den Ausdruck $[2S + 1]$ beschrieben und gibt die Anzahl möglicher Spineinstellungen an. Der Gesamtdrehimpuls J kann Werte zwischen $| L - S |$ und $| L + S |$ annehmen. Die resultierenden elektronischen Zustände werden durch das $Termsymbol: {}^{2S+1}L_J$ charakterisiert. Die energetische Reihenfolge dieser Zustände wird durch die Hundschen Regeln bestimmt. Demnach besitzt zunächst der Zustand mit maximalem Gesamtspin S die niedrigste Energie. Bei gleicher Spinmultiplizität wird der Zustand mit dem größtmöglichen Gesamtbahndrehimpuls L bevorzugt. Für weniger als zur Hälfte gefüllte Unterschalen liegt schließlich der Zustand mit dem kleinsten Wert von J energetisch am niedrigsten, während bei mehr als halb gefüllten Unterschalen der größte J-Wert bevorzugt wird [26].

Mit zunehmender Ordnungszahl gewinnt die Spin-Bahn-Wechselwirkung an Bedeutung, sodass die Russell-Saunders-Kopplung streng genommen nur eine Näherung darstellt und für schwere Elemente die sogenannte jj-Kopplung zunehmend relevant wird [26]. Dennoch werden die elektronischen Zustände in der Lanthanoid-Photophysik weiterhin üblicherweise durch LS-Termsymbole beschrieben. Dies zeigt sich beispielsweise im Dieke-Diagramm [27],

in dem die Energieniveaus sämtlicher dreiwertiger Lanthanoidionen durch Zustände der Form $[^{2S+1}L_J]$ dargestellt werden.

Für das in dieser Arbeit untersuchte Samarium(III)-Ion ergibt sich die Elektronenkonfiguration $[Xe]4f^5$, woraus der angeregte Zustand $^4G_{5/2}$ abgeleitet wird. Nach der Sensibilisierung des Lanthanoidions erfolgt die Emission überwiegend aus diesem Niveau in verschiedene Unterniveaus des ^6H_J-Grundterms. Charakteristische Emissionsbanden werden typischerweise bei etwa 560, 600 und 645 nm beobachtet und den Übergängen $[^4G_{5/2} \rightarrow ^6 H_{5/2}]$,$[^4G_{5/2} \rightarrow ^6 H_{7/2}]$ und $[^4G_{5/2} \rightarrow ^6 H_{9/2}]$ zugeordnet [28,29].

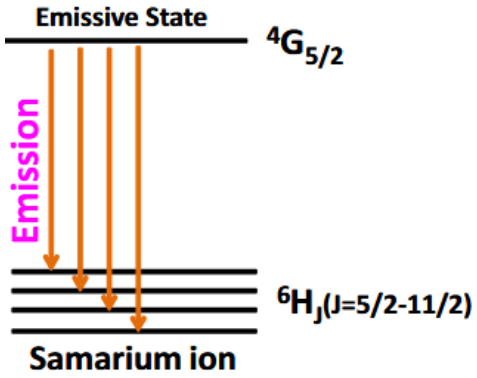


Abbildung 4: Übergänge des Samarium(III)-Ions (Ausschnitt) [18]

Die daraus resultierenden 4f–4f-Übergänge sind für die charakteristischen orange-roten Emissionsbanden von Samarium(III)-Komplexen verantwortlich [25] und bilden die Grundlage für die in dieser Arbeit untersuchten lumineszierenden Sensorsysteme.

2.3 Photophysik von Lanthanoidkomplexen

2.3.1 Grundlagen Lumineszenz und Jablonski-Diagramm

Im Allgemeinen bezeichnet Lumineszenz die Emission elektromagnetischer Strahlung infolge des strahlenden Übergangs eines elektronisch angeregten Zustands in einen energetisch niedrigeren Zustand im nichtthermischen Gleichgewicht. Die fundamentalen Prozesse unterteilen sich in zwei Formen, die Fluoreszenz und Phosphoreszenz, welche sich in den zugrundeliegenden physikalischen Übergängen und Zeiträumen unterscheiden [30,31].

Bei der Fluoreszenz erfolgt die Emission aus dem angeregten Singulett-Zustand (S_1) in den Grundzustand (S_0), wobei ein Photon emittiert wird. Dieser Prozess ist quantenmechanisch erlaubt (Übergang zwischen Zuständen gleicher Spinmultiplizität), deshalb sehr schnell und weist typische Lebensdauern von unter 10^{-9} Sekunden auf. Phosphoreszenz hingegen entsteht durch ein Intersystem Crossing (ISC) vom Singulett- in den Triplett-Zustand ($S_1 \rightarrow T_1$), gefolgt von einer verzögerten Emission beim Übergang zurück nach S_0. Aufgrund des

Spinverbots verlaufen diese Übergänge deutlich langsamer, mit Lebensdauern (Lifetimes) zwischen Millisekunden und Sekunden [31].

Die genannten Prozesse werden in einem Energieniveaudiagramm, dem Jablonski-Diagramm, zusammengefasst (siehe Abb. 5). Dabei werden der elektronische Grundzustand S_0, angeregte Singulettzustände ($S_1, S_2, \ldots$) sowie Triplettzustände ($T_1, T_2, \ldots$) dargestellt. Jeder elektronische Zustand besitzt zusätzlich mehrere Schwingungsniveaus (vibronische Zustände).

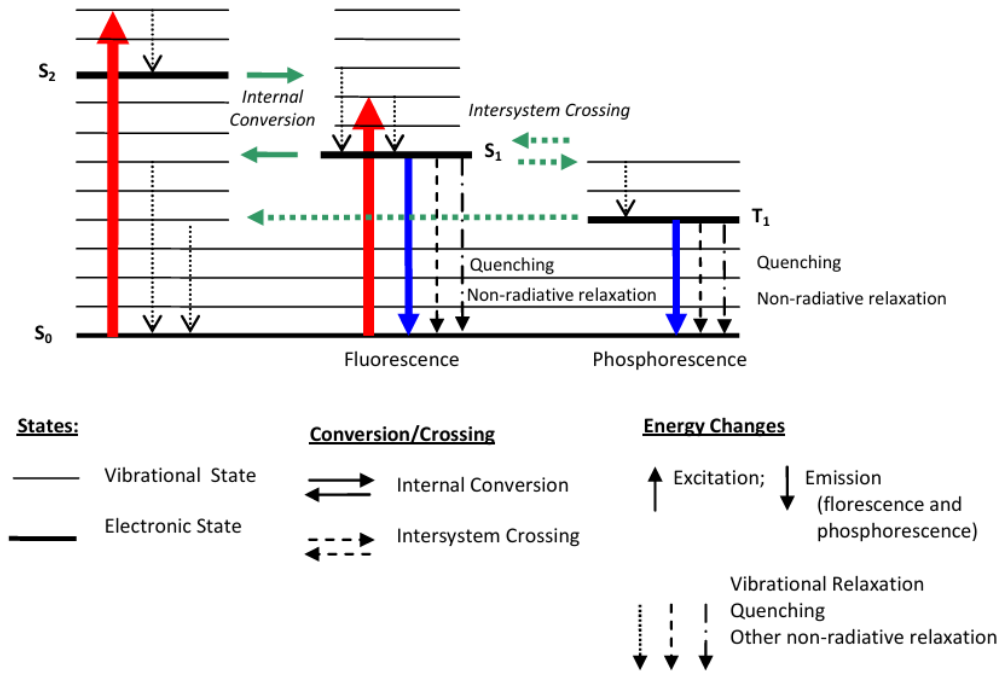


Abbildung 5: Jablonski-Diagramm zur übersichtlichen Darstellung der photophysikalischen Prozesse der Fluoreszenz und Phosphoreszenz [31]

Nach der Anregung relaxiert das Molekül zunächst durch Schwingungsrelaxation in das niedrigste Schwingungsniveau des angeregten Singulettzustands (Kasha-Regel), da die Schwingungsrelaxation im Pikosekundenbereich stattfindet und somit sehr viel schneller ist als die Fluoreszenzprozesse [30]. Von dort kann eine Internal Conversion (IC) erfolgen, bei der ein strahlungsloser Übergang zwischen elektronischen Zuständen gleicher Spinmultiplizität stattfindet, beispielsweise von S_2 nach S_1 oder von S_1 nach S_0. Die dabei freiwerdende Energie wird als Schwingungsenergie an die Umgebung abgegeben. Die Wahrscheinlichkeit der Internal Conversion nimmt mit kleiner werdendem Energieabstand der beteiligten Zustände zu. Alternativ kann ein Intersystem Crossing (ISC) stattfinden. Hierbei erfolgt ein strahlungsloser Übergang vom Singulettzustand S_1 in den Triplettzustand T_1, wobei sich die Spinmultiplizität ändert [31,32]. Obwohl dieser Übergang spinverboten ist, wird er durch die Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht [33] und insbesondere durch schwere Atome begünstigt [32]. Das Intersystem Crossing stellt einen wesentlichen photophysikalischen

Prozess dar, da die Besetzung des Triplettzustands die Voraussetzung für Phosphoreszenz sowie den Triplett-vermittelten Energietransfer in Lanthanoidkomplexen bildet [18,21].

2.3.2 Antenneneffekt

Die direkte optische Anregung von Lanthanoidionen ist aufgrund der Laporte-verbotenen intra-konfigurativen $4f{-}4f$-Übergänge nur wenig effizient, da diese lediglich geringe molare Extinktionskoeffizienten aufweisen. Die Koordination mit organischen Liganden, insbesondere β-Diketonen, hat sich deshalb als Lösung dieser Problematik etabliert. Deshalb besitzt das Intersystem Crossing eine besondere Bedeutung, da der Triplettzustand des Liganden den Ausgangspunkt für den strahlungslosen Energietransfer auf die charakteristischen 4f-Niveaus des Lanthanoidions bildet. Dieser Effekt wird als sogenannter „Antenneneffekt“ bezeichnet (siehe Abb. 6) [18].

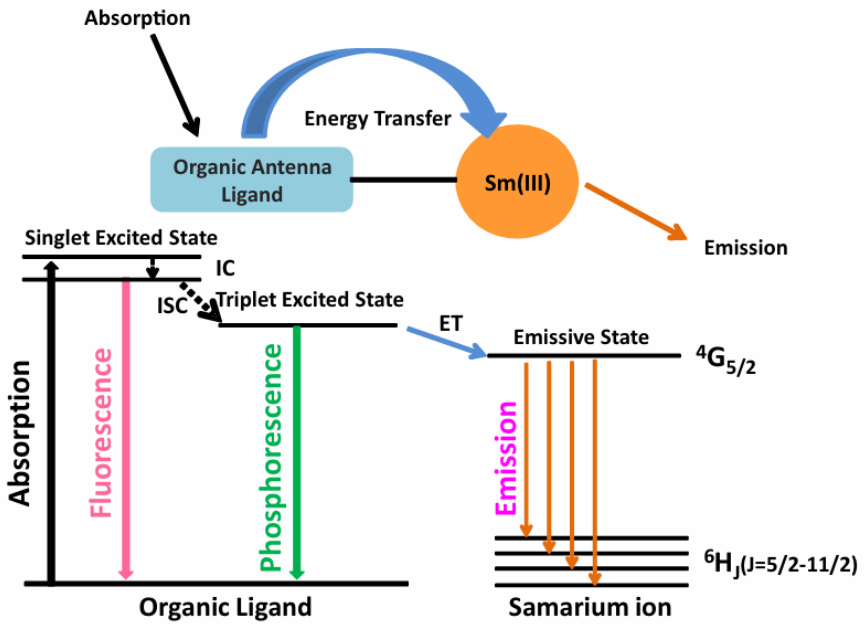


Abbildung 6: Energietransfermechanismus zwischen organischen Liganden ("Antenne") und Lanthanoid-Ion [18]

2.3.3 Thermische Löschung der Lumineszenz

Unter thermischer Löschung wird die Abnahme der Lumineszenz-Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur verstanden. Die Quantenausbeute der Lumineszenz ist allgemein definiert als:

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}$$

mit k_r als strahlende und k_{nr} als nicht-strahlende Komponente [32].

Mit steigender Temperatur nimmt die thermische Bewegung zu, wodurch zunehmend höhere Schwingungsniveaus des angeregten elektronischen Zustands gemäß der Boltzmann-Verteilung besetzt werden [31]. Dadurch erhöht sich die Wahrscheinlichkeit nichtstrahlender

Relaxationsprozesse, wodurch ein zunehmender Anteil der Anregungsenergie ohne Photonemission als Wärme an die Umgebung abgegeben wird [31,32]. Infolgedessen sinken sowohl die Quantenausbeute als auch die Lumineszenzlebensdauer [32], was bedeutet, dass weniger angeregte Zustände durch Photonemission relaxieren und die beobachtete Lumineszenzintensität kontinuierlich abnimmt, da k_{nr} steigt [2]. Dieser Zusammenhang bildet die physikalische Grundlage der temperaturabhängigen Lumineszenz und damit auch des Einsatzes von Lumineszenzmaterialien als optische Temperatursensoren [2].

Die temperaturabhängige nichtstrahlende Zerfallsrate lässt sich näherungsweise durch einen Arrhenius-Ansatz beschreiben:

$$k_{nr} = k_{nr0} + k_{nr1} exp(-\frac{E_{nr}}{RT})$$

wobei k_{nr0} den temperaturunabhängigen Grundanteil der nichtstrahlenden Zerfallsrate beschreibt, k_{nr1} den thermisch aktivierten Beitrag, E_{nr} die Aktivierungsenergie des nichtstrahlenden Relaxationsprozesses, R die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur darstellt [2].

Im Konfigurationskoordinatendiagramm besitzen Grund- und angeregter Zustand unterschiedliche Potentialkurven. Erreichen die Elektronen aufgrund der thermischen Anregung genügend hohe Schwingungsniveaus, kann ein Schnittpunkt beider Potentialkurven erreicht werden. Von dort erfolgt eine nichtstrahlende Relaxation unter Energieabgabe an Gitterschwingungen (Phononen), wodurch die Lumineszenzintensität abnimmt [31]. Die Polymerumgebung, also die Matrix des TSPs, kann dabei die Beweglichkeit der molekularen Gruppen sowie die Wahrscheinlichkeit der nichtstrahlenden Relaxationswege beeinflussen, wodurch die Emissionsintensität sinken kann [10]. Dementsprechend können unterschiedliche Polymermatrizen wie PUR, PMMA oder Poly-4-TBS zu unterschiedlichen Eigenschaften führen.

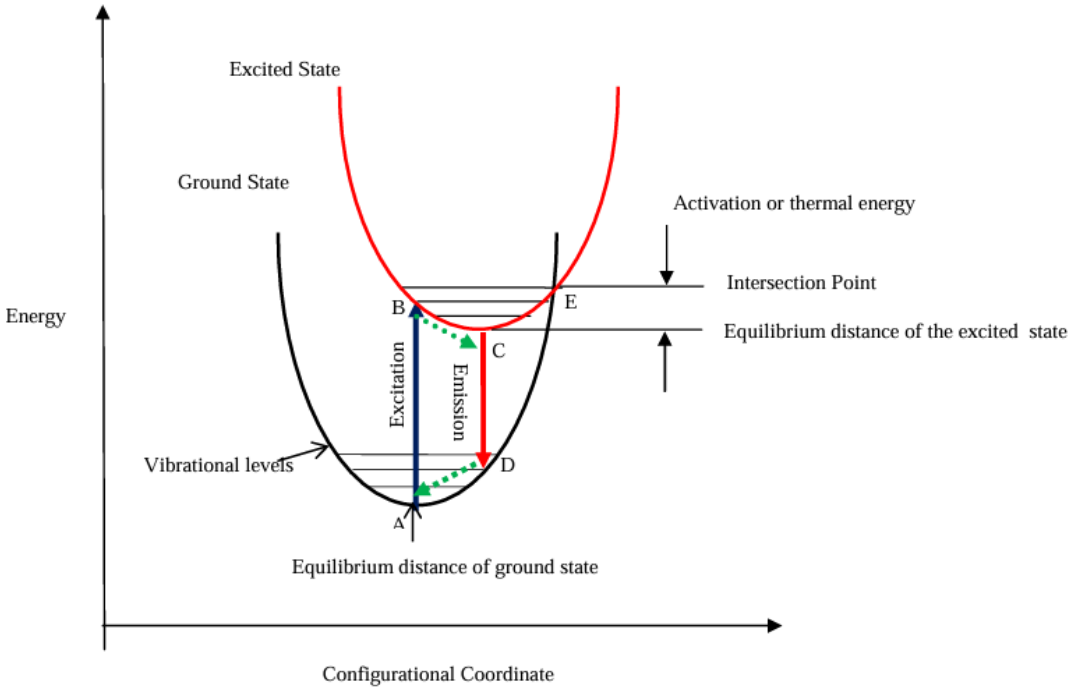


Abbildung 7: Prozess der Temperaturlöschung anhand eines Konfigurationskoordinatendiagramms [31]

2.4 Lumineszenzlebensdauer und zeitaufgelöste Messmethoden

Neben der Lumineszenzintensität stellt die Lumineszenzlebensdauer bzw. Lifetime eine fundamentale photophysikalische Kenngröße dar [6]. Sie beschreibt die mittlere Zeit, die sich ein angeregtes Elektronensystem, vor der Rückkehr in den Grundzustand, im angeregten Zustand befindet. Die beobachtete Lebensdauer wird durch das Zusammenspiel strahlender und strahlungsloser Relaxationsprozesse bestimmt und lässt sich allgemein durch:

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

beschreiben. Dabei bezeichnet k_r die Geschwindigkeitskonstante der strahlenden Emission, während k_{nr} alle strahlungslosen Deaktivierungsprozesse zusammenfasst [32,34]. Eine Zunahme der nichtstrahlenden Relaxation führt somit zu einer Verkürzung der Lifetime [34].

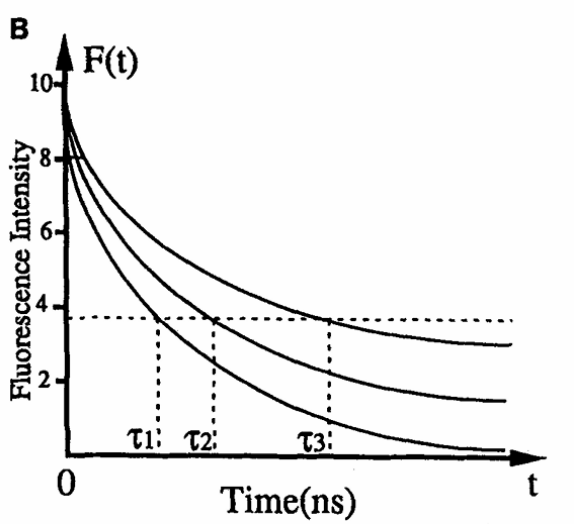


Abbildung 8: Lumineszenz-Lifetime Kurven. Die Kurven repräsentieren exponentielle Intensitätsabfälle mit verschiedenen Zerfallskonstanten bzw. Lifetimes τ. Eine längere Lifetime entspricht dabei einem langsameren Intensitätsabfall [34]

Da die Lifetime direkt von den Relaxationsraten abhängt, liefert sie einen Einblick in die photophysikalischen Prozesse eines Lumineszenzsystems [32].

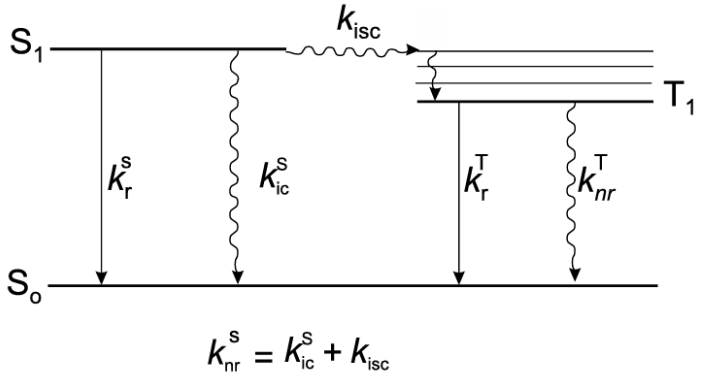


Abbildung 9: Darstellung der Relaxationsraten mit Einfluss auf die Lifetime. Dabei beschreiben k_r^S und k_r^T die strahlenden Übergänge aus dem Singulett- bzw. Triplettzustand und k_{ic} und k_{isc} die nichtstrahlenden Prozesse der internen Konversion bzw. des Intersystem Crossings. Die nichtstrahlende Deaktivierung aus dem Triplettzustand wird durch die Rate k_{nr}^T beschrieben [32]

Im Gegensatz zu intensitätsbasierten Messverfahren ist sie zudem weitgehend unabhängig von der Konzentration des Lumineszenzzentrums, der Schichtdicke, Schwankungen der Anregungsintensität oder der Detektorempfindlichkeit und eignet sich daher besonders für quantitative Sensoranwendungen [6,34].

Für einen monoexponentiellen Lumineszenzzerfall folgt die zeitliche Intensitätsabnahme nach einer kurzen Anregung der Beziehung:

$$I(t) = I_0 \exp(-\frac{t}{\tau})$$

wobei I_0 die Intensität unmittelbar nach der Anregung und τ die Lifetime darstellen. Praktisch entspricht die Lifetime der Zeit, nach der die Lumineszenzintensität auf den Faktor $1/e$ ihres Anfangswertes abgefallen ist. Reale Systeme können mehrere Zerfallskomponenten aufweisen, sodass sich der Intensitätsverlauf als Überlagerung mehrerer exponentieller Zerfälle beschreiben lässt [6,34].

Zur experimentellen Bestimmung der Lifetime wurde in dieser Arbeit ein zeitaufgelöstes Messverfahren. eingesetzt. Hierbei wird die Probe durch kurze Lichtpulse angeregt und die zeitabhängige Lumineszenz nach Beendigung der Anregung erfasst.

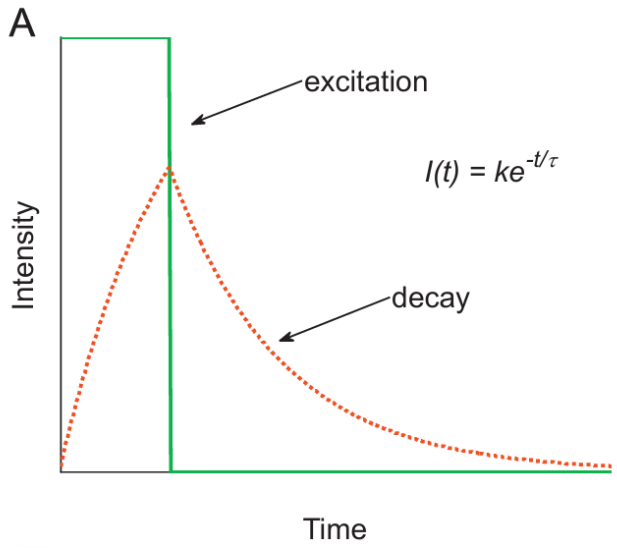


Abbildung 10: Schematische Darstellung des zeitaufgelösten Messverfahrens zur Bestimmung der Lifetime [6]

Durch die Aufnahme mehrerer Intensitätswerte zu unterschiedlichen Verzögerungszeiten kann der exponentielle Lumineszenzzerfall rekonstruiert und die Lifetime durch mathematisches Fitting bestimmt werden. Dieses Verfahren eignet sich insbesondere für langlebige Lumineszenzen im Mikrosekundenbereich, wie sie für Lanthanoidkomplexe charakteristisch sind [3,6,16,34].

2.4.1 Physikalische Grundlagen der Lumineszenzlebensdauer (Lifetime) von Samarium(III)

Die in dieser Arbeit bestimmte Lifetime bezieht sich auf die charakteristische 4f–4f-Lumineszenz des Samarium(III)-Ions. Nach der Sensibilisierung des Lanthanoidions über den Triplettzustand des organischen Liganden relaxiert das angeregte Samarium(III) strahlend aus dem $^4G_{5/2}$-Niveau in verschiedene Unterniveaus (^6H_J) [18]. Diese intrakonfigurationellen 4f–4f-Übergänge sind im Dieke-Diagramm dargestellt und führen zu den für Sm^{3+} charakteristischen schmalbandigen Emissionslinien im orange-rotem Spektralbereich [25]. Die experimentell bestimmte Lifetime beschreibt somit die mittlere Verweildauer der Elektronen im $^4G_{5/2}$-Niveau, bevor dieser durch strahlende oder nichtstrahlende Relaxationsprozesse entleert wird.

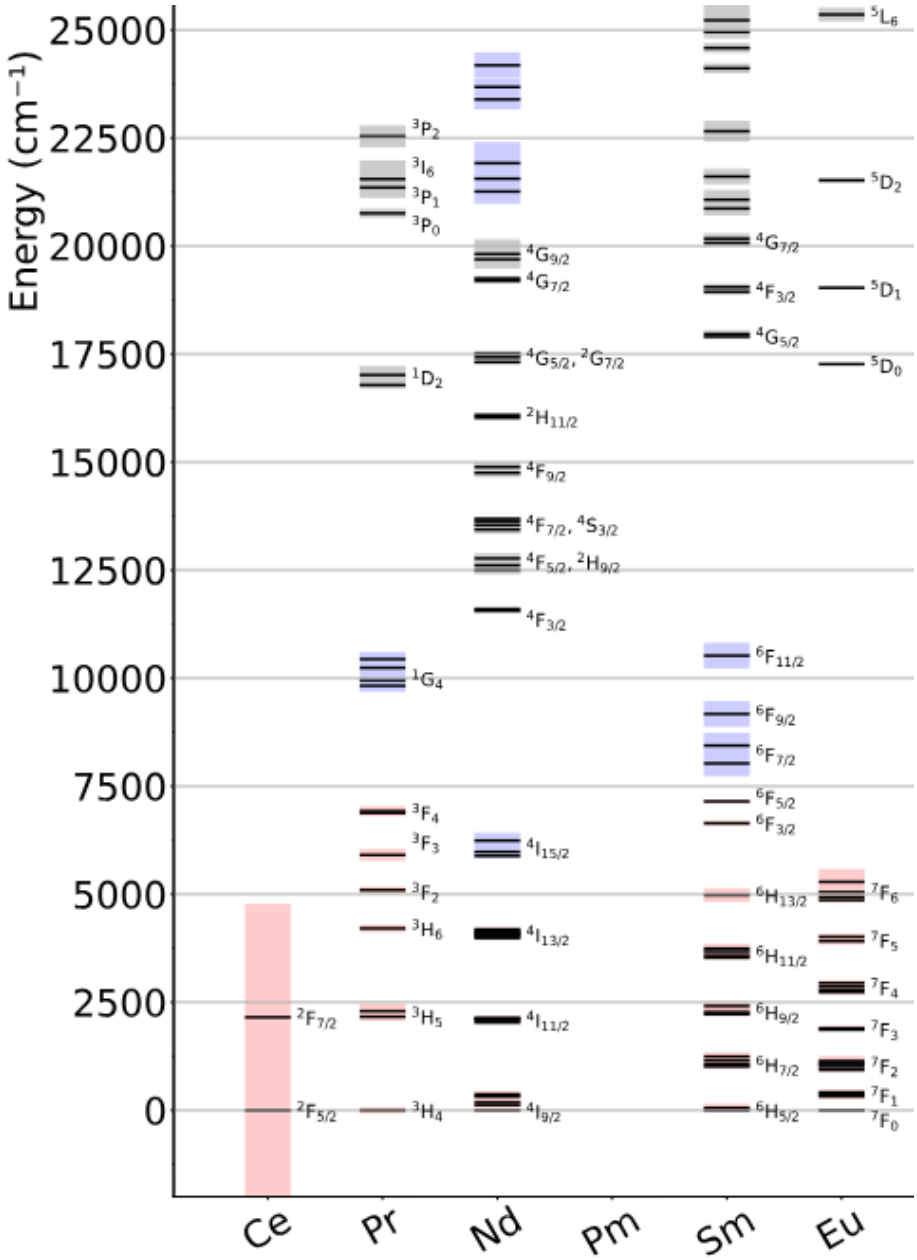


Abbildung 11: Ausschnitt Dieke-Diagramm für Ln(III)-Ionen in Wasser [27]

Die experimentell bestimmte Lifetime stellt somit eine effektive Größe dar, die sowohl durch strahlende als auch durch nichtstrahlende Relaxationsprozesse bestimmt wird. Um verstehen zu können, weshalb sich die Lifetime zwischen Europium(III) und Samarium(III) so stark unterscheidet, müssen quantenmechanische und physikalische Ursachen von k_r und k_{nr} geklärt werden.

2.4.2 Physikalische Basis der Lifetime

Die experimentell beobachtbare Lebenszeit im rein strahlenden Fall (τ_{spon} oder τ_0) ist über den Kehrwert des Einstein-Koeffizienten für spontane Emission (A_{21}) definiert [35]:

$$\tau_{spon} = \frac{1}{A_{21}}$$

Der Einstein-Koeffizient steht im direkten mathematischen Verhältnis zur Oszillatorstärke f_{12} des Übergangs, was bedeutet, dass eine größere Oszillatorstärke zu einem größeren Einstein-Koeffizienten A_{21} führt. Im Umkehrschluss folgt daraus das schnellere Abklingen bzw. die verkürzte Lifetime des Zustands [35]. Damit wird deutlich, dass die intrinsische Strahlungswahrscheinlichkeit eines Übergangs die fundamentale Obergrenze der Lebensdauer definiert.

Auch der Einfluss der Ligandenumgebung stellt bei den Lanthanoiden einen wichtigen Punkt dar, denn die 4f–4f-Übergänge sind im freien Ion formal paritätsverboten (Laporte-Verbot) und besitzen daher geringe Oszillatorstärken. Die tatsächliche Intensität der Emission wird jedoch durch die lokale Umgebung stark beeinflusst. Nach der Judd–Ofelt-Theorie werden diese verbotenen Übergänge durch die Mischung mit Zuständen entgegengesetzter Parität teilweise „relaxiert“, wodurch endliche Übergangswahrscheinlichkeiten entstehen [36,37].

Der Einfluss des Lösungsmittels oder Ligandenfeldes auf die strahlende Rate kann zusätzlich über den Strickler–Berg-Zusammenhang beschrieben werden, welcher die Beziehung zwischen Absorption und Emission in kondensierten Phasen berücksichtigt [38]. Damit wird deutlich, dass sich die strahlende Lebensdauer eines Lanthanoidkomplexes nicht nur aus dem Ion selbst, sondern wesentlich aus dessen chemischer Umgebung ergibt. Damit sind die Ursachen für k_r, der strahlenden Rate, bekannt.

Die nichtstrahlende Relaxation k_{nr} verkürzt in realen Systemen die gemessene Lifetime. In der Realität ist die experimentell gemessene inverse Lifetime immer als eine Summe aus strahlenden (AR) und nicht-strahlenden Raten (ANR) zu formulieren [39]:

$$\frac{1}{\tau} = A_R + A_{NR}(T)$$

Der nichtstrahlende Anteil A_{NR} umfasst dabei verschiedene Relaxationsmechanismen wie Multiphononenprozesse, thermisch aktivierte Übergänge sowie Kopplungen an Gitterschwingungen [39]. Der Ansatz nach van Dijk beschreibt dabei die enge Kopplung zwischen strahlenden und nichtstrahlenden Übergängen über gemeinsame elektronische Integrale, wodurch insbesondere die starke Abhängigkeit der Lebensdauer von der elektronischen Struktur des Systems erklärt werden kann [40].

Die Temperaturabhängigkeit der nichtstrahlenden Relaxation wird im Rahmen des Energie-Lücken-Gesetzes (*engl.: Energy-Gap-Law*) beschrieben. Dabei steigt die Wahrscheinlichkeit eines nichtstrahlenden Übergangs exponentiell mit abnehmender Energielücke ΔE zwischen dem angeregten Zustand und dem nächsttieferen elektronischen Niveau. Es gilt:

$$A_{NR}(T) = (n+1)^p \cdot A_{NR}^{MPR}(0)$$

Hierbei beschreibt n die thermische Phononenbesetzung, während α und p die materialspezifischen Parameter darstellen und:

$$A_{NR}^{MPR}(0) = \beta e^{-\alpha * \Delta E}$$

wobei $A_{NR}^{MPR}(0)$ die nichtstrahlende Rate bei 0 K bestimmt und für die Multiphononen-Relaxation (MPR) steht. Mit anderen Worten bedeutet MPR nichtstrahlende Relaxation durch gleichzeitige Emission mehrerer Gitterschwingungsquanten (Phononen). MPR ist hier der physikalische Mechanismus, der den Grundwert der nichtstrahlenden Rate bestimmt [39,40].

Daraus lässt sich folgender Zusammenhang ableiten: Je kleiner die Energielücke, desto geringer ist die Anzahl der zur Überbrückung benötigten Phononen und desto effizienter wird die nichtstrahlende Relaxation.

Die unterschiedlichen Lifetimes von Eu(III)- und Sm(III)-Komplexen lassen sich unmittelbar aus dem Dieke-Diagramm [27] der Lanthanoide erklären. Samarium(III) besitzt im Vergleich zu Europium(III) eine deutlich kleinere Energielücke zwischen dem emissiven Zustand und darunterliegenden elektronischen Niveaus [27]. Dadurch wird die Multiphononenrelaxation nach dem Energie-Lücken-Gesetz stark begünstigt, was zu erhöhten nichtstrahlenden Zerfallsraten führt [39].

Zusätzlich unterscheiden sich die jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeiten der emissiven Zustände, was durch die jeweiligen Einstein-Koeffizienten [35] und die lokale Ligandenfeldsymmetrie [36,37] bestimmt wird. Die Kombination aus erhöhter nichtstrahlender Relaxation und moderaten strahlenden Übergangswahrscheinlichkeiten führt letztlich zu den charakteristisch kurzen Lebensdauern von Sm(III)-Systemen im Vergleich zu Eu(III), was die Grundlage für diese Arbeit bildet.

2.5 Theoretische Grundlagen der quantenchemischen Berechnungen (ORCA / DFT)

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten quantenchemischen Berechnungen basieren auf der Kohn–Sham-Formulierung der Dichtefunktionaltheorie (DFT). Ziel dieses Ansatzes ist es, das Vielteilchenproblem eines realen elektronischen Systems auf ein effektives Einteilchensystem nicht-wechselwirkender Elektronen abzubilden, welches dieselbe Elektronendichte reproduziert. Die elektronischen Eigenschaften werden dabei über effektive Orbitale beschrieben, während Elektron–Elektron-Wechselwirkungen in einem effektiven Potential enthalten sind, welches insbesondere Austausch- und Korrelationsbeiträge berücksichtigt.

Die zugrunde liegende Kohn–Sham-Gleichung lautet:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r)\right]\psi_i^{KS}(r) = \varepsilon_i \psi_i^{KS}(r)$$

Der effektive Hamilton-Operator setzt sich aus der Kern–Elektron-Wechselwirkung, der klassischen Coulomb-Abstoßung sowie dem Austausch-Korrelations-Potential zusammen. Die Qualität der Berechnung wird dabei maßgeblich durch die Wahl des verwendeten Austausch-Korrelations-Funktionals bestimmt [41,42].

2.5.1 DFT-Typen und Funktionale

Für die genaue Berechnung der Absorptionseigenschaften organischer Moleküle ist die Wahl einer geeigneten quantenchemischen Methode sowie eines passenden Funktionals entscheidend. Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) und ihre zeitabhängige Erweiterung (TD-DFT [43]) werden in der Literatur häufig für diesen Zweck eingesetzt, da sie ein gutes Gleichgewicht zwischen Rechenaufwand und Genauigkeit bieten [44,45]. Insbesondere ist die Wahl des Funktionals von zentraler Bedeutung, da es bestimmt, wie Elektronen-Austausch- und Elektronen-Korrelations-Effekte beschrieben werden und somit die Genauigkeit vorhergesagter elektronischer Übergänge stark beeinflusst [20]. Die reine (Ground-State-) DFT ist jedoch hauptsächlich für die Beschreibung von Grundzustandseigenschaften konzipiert, während TD-DFT die Behandlung angeregter Zustände ermöglicht, einschließlich elektronischer Übergänge wie π → π* und n → π* [46]. Daher stellt TD-DFT die bevorzugte Methode zur Vorhersage elektronischer Absorptionsspektren dar.

Es werden häufig hybride Funktionale verwendet, da sie sich als zuverlässig für kleine bis mittelgroße molekulare Systeme erwiesen haben. Zu den weit verbreiteten hybriden Funktionalen gehören B3LYP, PBE0, CAM-B3LYP und ωB97X-D. Ihre Leistungsfähigkeit wurde umfassend in Studien zu organischen Chromophoren sowie im Kontext optischer Eigenschaften von Lanthanidkomplexen (Liganden- und Komplexsysteme) untersucht [20,47,48].

2.5.2 Computer-Setup (ORCA)

Alle in dieser Arbeit vorgenommenen Rechnungen wurden mit dem Programmpaket ORCA durchgeführt. Zur Visualisierung von Orbitalen und Erstellung 3-dimensionaler Moleküle wurden IboView und Avogadro 1 benutzt.

Die Geometrien aller untersuchten Liganden im elektronischen Grundzustand (S_0) wurden vollständig im Rahmen der DFT optimiert. Dabei wurde das hybride Funktional B3LYP in Kombination mit dem def2-TZVP Basissatz verwendet. Dieser gehört zur Familie der ausgewogenen triple-ζ Split-Valence-Basissätze und ermöglicht eine zuverlässige Beschreibung molekularer Geometrien sowie elektronischer Eigenschaften [49].

Zur Berücksichtigung intermolekularer Wechselwirkungen wurden Dispersionskorrekturen nach Grimme (D3) mit Becke–Johnson-Dämpfung (D3BJ) eingesetzt. Die Einbeziehung von Dispersionsbeiträgen ist in DFT-Rechnungen essenziell, da konventionelle Austausch-Korrelations-Funktionale langreichweitige Elektronenkorrelationen nicht adäquat beschreiben. Die verwendete D3BJ-Korrektur gewährleistet dabei eine physikalisch konsistente Beschreibung von Dispersionswechselwirkungen über verschiedene intermolekulare Abstände hinweg [50].

Zur Reduktion des Rechenaufwands wurde die RIJCOSX-Approximation verwendet. Diese kombiniert die Resolution-of-the-Identity- (RI-) Approximation für Coulomb-Wechselwirkungen mit dem Chain-of-Spheres- (COSX-) Algorithmus für Austauschintegrale. Dadurch wird eine signifikante Beschleunigung der Berechnungen erreicht, ohne die Genauigkeit hybrider DFT-Methoden wesentlich zu beeinträchtigen [51].

Alle Rechnungen wurden mit strengen SCF-Konvergenzkriterien (TightSCF) durchgeführt. Die Geometrieoptimierungen erfolgten ohne Symmetrieeinschränkungen, um eine unvoreingenommene Beschreibung der Molekülstrukturen zu gewährleisten.

2.5.3 Berechnung der T_1-Energie

Die Bestimmung der adiabatischen Triplettzustandsenergien (T_1) erfolgte gemäß der Methodik nach Carlotto et al. über einen adiabatischen Ansatz. Dabei werden sowohl der Grundzustand (S_0) als auch der energetisch niedrigste Triplettzustand (T_1) vollständig geometrieoptimiert.

Im Anschluss ergibt sich die T_1-Energie aus der Energiedifferenz der jeweils optimierten Zustände [20]:

$$\Delta E = E_{T1}^{[AT]} = E(T_1,\text{opt}) - E(S_0,\text{opt})$$

2.5.4 Relevanz für Sm^{3+}-Sensibilisierung

Wie in der Literatur zum Antennenmechanismus beschrieben, ist die Effizienz des Energietransfers entscheidend von der energetischen Kopplung zwischen ligandenzentriertem T_1-Zustand und den relevanten 4f-Niveaus des Lanthanidions abhängig [21]. In diesem Fall wird das Niveau nach dem Dieke Diagramm auf 17.800 cm^{-1} festgesetzt für Sm^{3+}: $^4G_{5/2}$ [27].

Quantitativ wird dieser Zusammenhang durch die sogenannte *Latva-Regel* bzw. Reinhoudt und Latva-Regel beschrieben, nach der ein optimaler Energieabstand $\Delta E(T_1–{}^4G_5/_2)$ im Bereich von etwa 2.000–5.000 cm^{-1} für eine effiziente Sensibilisierung erforderlich ist [19,52]. Unterschreitet dieser Abstand einen kritischen Wert, wird ein thermisch aktivierter Rückenergietransfer begünstigt, welcher die Besetzung des emissiven Sm^{3+}-Zustands

reduziert. Bei zu großen Energieabständen hingegen nimmt die elektronische Kopplung zwischen Donor- und Akzeptorzustand ab, was die Energieübertragung ineffizient macht.

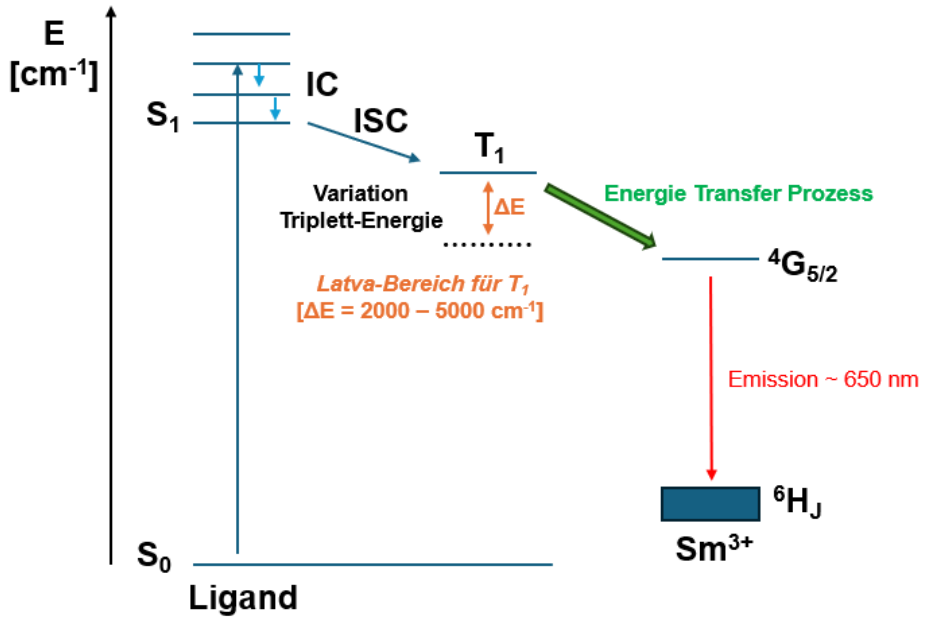


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Designprinzips durch Variation der T_1-Energie organischer β-Diketon Liganden.

Die energetische Position des T_1-Zustands kann gezielt durch strukturelle Modifikationen des Liganden beeinflusst werden. Für β-Diketon-basierte Antennensysteme wurde gezeigt, dass Parameter wie Symmetrie, Substituenteneffekte, Donorgruppen sowie elektronische Delokalisierung signifikant die Lage des T_1-Zustands modulieren und somit direkt die Sensibilisierungseffizienz steuern [22]. Im Rahmen aktueller theoretischer Ansätze kann diese Beziehung zusätzlich quantifiziert werden durch Berechnung der adiabatischen Triplett-Energie nach vorheriger Geometrieoptimierung. Dabei konnte gezeigt werden, dass die berechneten T_1-Energien eine direkte Korrelation mit Experimenten aufweisen und somit eine Vorhersage der Sensibilisierungseffizienz ermöglichen können [20].

Der Ansatz soll in dieser Arbeit genutzt werden, um eine Vorwahl der potentiellen Liganden für die Versuchsreihen zu geben. Durch eine vorherige theoretische Untersuchung soll eine bessere Planbarkeit für Synthesen erreicht werden. Eine qualitative Validierung des Modells soll Ziel der Arbeit sein, damit die T_1-Energie als variabler Designparameter etabliert werden kann. Der Ablauf richtet sich dabei nach Carlotto et al. und orientiert sich an dem folgendem Schema [20]:

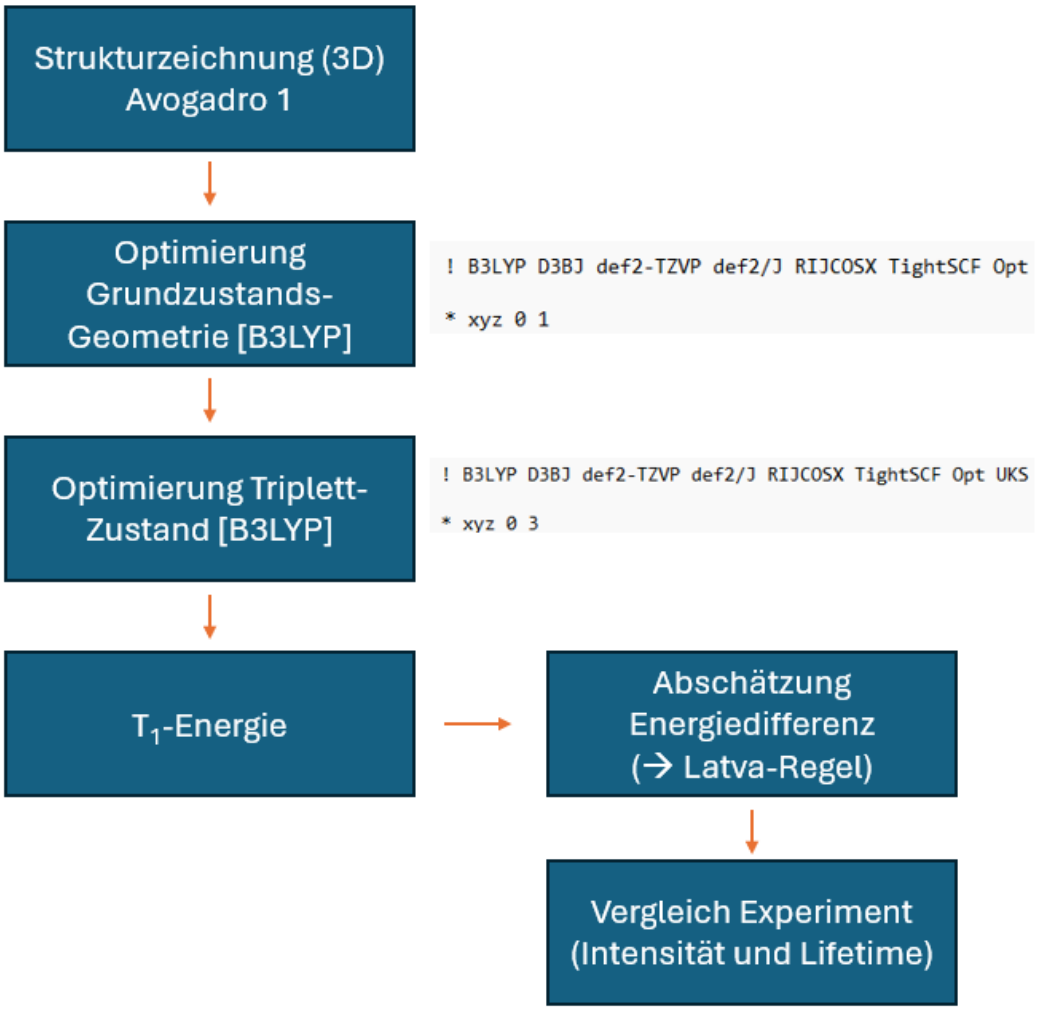


Abbildung 13: Flussdiagramm Ablauf Rechenmodell der ORCA-Rechnungen

Zur Vereinfachung wird in diesem Modell nur das isolierte Molekül ohne Lösungsmitteleffekte und zusätzlicher Frequenzrechnung betrachtet. Ziel ist ein erster qualitativer Hinweis basierend auf dem Energiewert für T_1.

3 Experimenteller Teil

3.1 Generelle Anmerkungen

Alle für die Synthese der Komplexe verwendeten Chemikalien wurden in kommerziell erhältlicher Qualität bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3.2 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der β-Diketon-Liganden

Die Synthese der β-Diketon-Liganden erfolgte über eine basenvermittelte Claisen-Kondensation der entsprechenden Keton- und Ester-Komponenten [53–55].

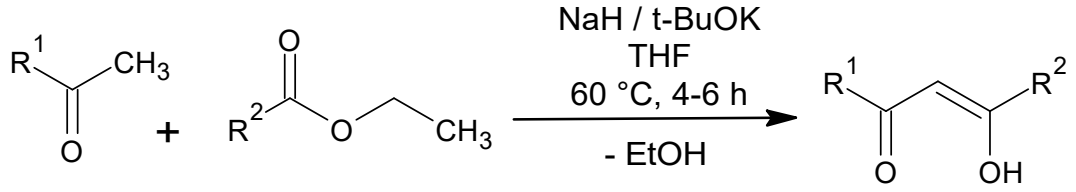


Abbildung 14: Allgemeines Reaktionsschema Ligandensynthese (Claisen-Kondensation)

Hierzu wurden je nach Syntheseansatz 20 bzw. 30 mmol der jeweiligen Keton-Komponente in trockenem Tetrahydrofuran (THF) vorgelegt und unter Rühren mit 25 mmol Kalium-tert-butanolat beziehungsweise 45 mmol Natriumhydrid (60 Gew.-% Dispersion in Mineralöl) versetzt. Anschließend wurden 21 bzw. 30 mmol der entsprechenden Ester-Komponente langsam tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 4–6 h bei 60 °C unter Rückfluss gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und durch vorsichtige Zugabe verdünnter Salzsäure bis in den sauren pH-Bereich eingestellt und mit Eis gequencht. Die Rohprodukte wurden je nach Reaktionsverlauf durch Filtration oder Flüssig-Flüssig-Extraktion isoliert. Nach Trocknung der organischen Phase über wasserfreiem Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel in vacuo entfernt. Die Reinigung der erhaltenen Liganden erfolgte gegebenenfalls durch Umkristallisation (in absolutem Ethanol) oder, sofern erforderlich, mittels Säulenchromatographie (Eluent: Ethylacetat/Dichlormethan im definierten Verhältnis für jede Probe). Anschließend wurden die isolierten Liganden bei 40 °C für 5 Stunden getrocknet.

3.3 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Samarium(III)-Komplexe

In Anlehnung an Sager et al. [56] wurde eine Lösung von Bathophenanthrolin und des entsprechenden β-Diketon-Liganden in absolutem Ethanol hergestellt und mit Natriumhydroxid versetzt.

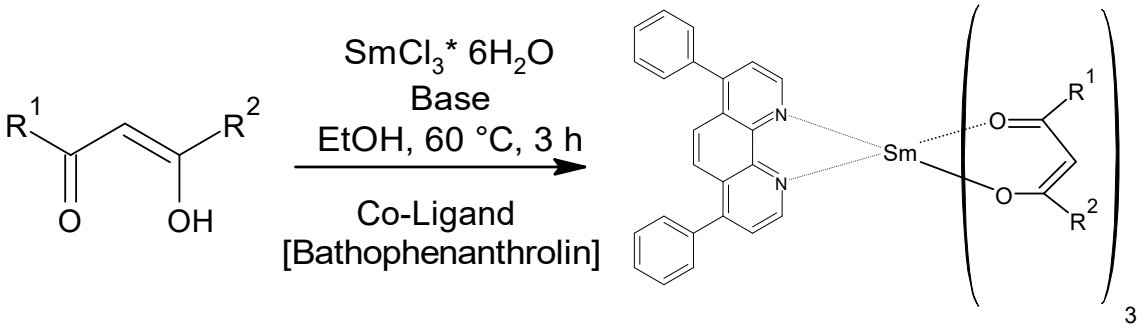


Abbildung 15: Allgemeines Reaktionsschema Sm-DPP-Komplexsynthese

Hierzu wurde Bathophenanthrolin zunächst in absolutem Ethanol gelöst und bis zur vollständigen Lösung im Ultraschallbad behandelt und danach der β-Diketon Ligand zugegeben. NaOH wurde zugegeben und die Lösung danach für 10 Minuten gerührt. Anschließend wurde eine wässrige Lösung von Samarium(III)-chlorid-Hexahydrat unter

Rühren tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei 60 °C unter Rückfluss umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde anschließend entweder direkt filtriert oder in vacuo eingeengt und über Nacht bei −20 °C gelagert. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und bei 80 °C für 5 Stunden getrocknet.

3.4 Charakterisierungsmethoden der Liganden und Komplexe

3.4.1 Absorptions- und Emissionsspektroskopie

Absorptions- und Emissionsspektren wurden mit einem Spark-Multimode-Microplate Reader (Tecan) unter Verwendung der Software SparkControl (Version 3.1 SP1) aufgenommen. Die Messungen erfolgten in Dichlormethan bei einer Probenkonzentration von 0,25 mmol L^{-1} unter Verwendung von 1-cm-Quarzküvetten. Zur Anregung wurde eine Xenon-Blitzlampe mit einer Wellenlänge von 365 nm (Bandbreite: 20 nm) eingesetzt. Die Emissionsspektren wurden im Wellenlängenbereich von 450–800 nm mit einer Schrittweite von 2 nm und einer Emissionsbandbreite von 20 nm aufgenommen. Weitere Messparameter waren ein Gain von 100, ein automatischer Spiegelmodus (50 % Mirror), 40 Messblitze, eine Integrationszeit von 40 µs sowie eine Z-Position von 30.000 µm.

3.4.2 UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektren wurden mit einem Specord 200 Plus (Analytik Jena) aufgenommen. Hierzu wurden die Liganden und Komplexe in Dichlormethan gelöst und zunächst Stammlösungen mit einer Konzentration von 1 g L^{-1} hergestellt. Die Messlösungen wurden durch entsprechende Verdünnung der Stammlösungen auf die jeweilige Zielkonzentration eingestellt. Die Spektren wurden im Wellenlängenbereich von 250–500 nm mit einer Schrittweite von 1 nm und einer Integrationszeit von 0,1 s gegen reines Dichlormethan als Referenz aufgenommen.

3.4.3 GC/MS-Messungen

Zur Überprüfung der Reinheit der synthetisierten Liganden wurden GC-MS-Messungen mit einem Shimadzu GCMS-QP2010 durchgeführt. Die Liganden wurden hierzu in Dichlormethan gelöst (100 mg L^{-1}) und in Probengefäße überführt. Die Trennung erfolgte auf einer OPTIMA 5 MS-Säule (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm). Die Ofentemperatur betrug 90 °C, die Injektortemperatur 300 °C. Helium diente als Trägergas.

3.4.4 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der Liganden und Komplexe wurden mit einem PerkinElmer Spectrum IR unter Verwendung eines ATR-Kristalls aufgenommen. Die Proben wurden direkt auf den gereinigten ATR-Kristall aufgebracht. Die Spektren wurden im Wellenzahlbereich von 4000–450 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und 10 Scans aufgenommen.

3.4.5 Bestimmung der Temperatursensitivität (Intensitätsmethode)

Die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzintensität wurde mit einem faseroptischen Spektrometersystem der Firma Ocean Optics (Typ: oceanHDX) bestimmt. Die Proben wurden in einer temperaturgeregelten Peltier-Kalibrierkammer zwischen 10 und 50 °C vermessen. Die Anregung erfolgte mittels LEDs mit Wellenlängen von 365 nm bzw. 405 nm. Die Emissionsspektren wurden für jede Temperatur mit der OceanView-Software aufgezeichnet.

Die relative Temperatursensitivität wurde nach der von Ondrus et al. verwendeten Definition berechnet [2,3]:

$$S_r(T) = \frac{I(T_2) - I(T_1)}{\left(\frac{I(T_1) + I(T_2)}{2}\right) \cdot (T_2 - T_1)} \cdot 100$$

wobei $I(T_1)$ und $I(T_2)$ die Emissionsintensitäten bei den Temperaturen T_1 bzw. T_2darstellen. Die relative Temperatursensitivität wird in % K^{-1} angegeben.

3.4.6 Zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen (Lifetime-Methode)

Die zeitaufgelösten Lumineszenzmessungen wurden mit einem eigens aufgebauten „Time-Gated-Lumineszenz-Imaging-Systems“ durchgeführt. Das System bestand aus einer gekühlten 12-Bit-ImageX-CCD-Kamera (Photonic Research Systems, Salford, UK) mit einer Auflösung von 640 × 480 Pixeln, einer temperaturgeregelten Peltier-Kalibrierkammer (Peltron, Fürth, Deutschland) sowie einer 365 nm bzw. 405 nm LED (Roithner Lasertechnik, Wien, Österreich) zur Anregung der Proben (siehe Abb. 16). Die Lumineszenzemission wurde mit einem 655/40 nm Bandpassfilter (Semrock Inc., Rochester, NY, USA) vor der CCD-Kamera detektiert. Die Messungen wurden mit der Software nanoCCD durchgeführt. Die Lumineszenzzerfälle wurden mit einer Gate-Breite von 10 µs, einer Anregungsdauer von 120 µs und einer Wiederholfrequenz von 1.000 Hz aufgenommen. Die effektiven Lumineszenzlebensdauern wurden sowohl durch exponentielle Anpassung der zeitaufgelöst aufgenommenen Zerfallskurven als auch mittels der *Rapid Lifetime Determination (RLD)* bestimmt. Für die RLD-Auswertung wurden unterschiedliche Paare zeitverzögerter Messfenster untersucht. Die Auswahl des geeigneten Gate-Paares erfolgte anhand des Vergleichs der mittels RLD berechneten Lebensdauer mit der aus einer vollständig aufgenommenen Zerfallskurve bei 0 °C bestimmten Referenzlebensdauer.

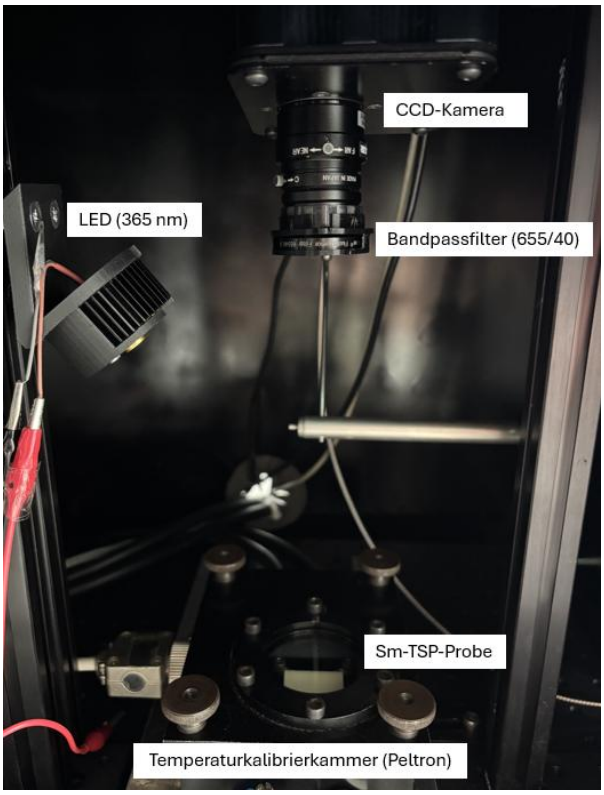


Abbildung 16: Setup / Hardware des Time-Gated-Lifetime-Imaging-Systems

3.5 Vorbereitung der TSP-Proben in Polyurethan

Als Probenträger wurden Screenlayer-Platten aus Aluminium (ca. 5 × 5 cm) verwendet. Die Oberfläche wurde vor der Beschichtung mit Abalon 2.000 angeschliffen. Zur Herstellung der Beschichtungslösung wurde der jeweilige Samarium(III)-Komplex (5,0 mmol L^{-1}) in 3 mL Thinner C 25/90S gelöst und unter Rühren homogenisiert. Anschließend wurden 5 mL Clearcoat UVR sowie 5 mL Härter S66/22R zugegeben und die Mischung weitere 10 min gerührt. Die Beschichtungslösung wurde anschließend mit einer Airbrush-Spritzpistole (Revell) gleichmäßig auf die vorbereiteten Screenlayer-Platten aufgetragen. Die Probe wurde nach jedem Sprühdurchgang um 90° gedreht, um eine homogene Beschichtung zu gewährleisten. Pro Probe wurden etwa 1,5 mL der Beschichtungslösung in vier Sprühdurchgängen appliziert.

3.6 Vorbereitung der TSP-Proben in weiteren Polymeren

Zur Herstellung weiterer Polymer-Lacken wurden 100 mg des jeweiligen Polymers unter Rühren in 20 mL Toluol gelöst. Anschließend wurden 20 mg des jeweiligen Samarium(III)-Komplexes zur Polymerlösung gegeben und die Mischung für 10 min gerührt sowie anschließend 3 min im Ultraschallbad homogenisiert. Die erhaltene Suspension wurde mit einer Airbrush-Spritzpistole (Revell) gemäß Kapitel 3.5 gleichmäßig auf die entsprechende Trägeroberfläche aufgetragen und anschließend bei Raumtemperatur getrocknet.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Ligandendesign und Strukturvariationen Sm(III)-Komplexe

Zur Untersuchung des Einflusses der Ligandenstruktur auf die photophysikalischen Eigenschaften der resultierenden Samarium(III)-Komplexe wurde eine Bibliothek strukturell variierter β-Diketon-Liganden basierend auf quantenchemischen Rechnungen erstellt. Das Ligandendesign basiert auf der systematischen Variation der aromatischen und heteroaromatischen Substituenten des β-Diketon-Rückgrats.

Die untersuchten Liganden wurden in verschiedene Strukturklassen eingeteilt, darunter Thiophen-Pyridin-, Phenyl-Pyridin-, Pyridin-Pyridin- sowie stickstoffreiche Thiophen-Pyrazin/Pyrimidin-Systeme (siehe Abb. 17). Neben bereits in der Arbeitsgruppe vorhandenen Liganden wurden im Rahmen dieser Arbeit ausgewählte Strukturen neu synthetisiert, um die Ligandenbibliothek gezielt zu erweitern.

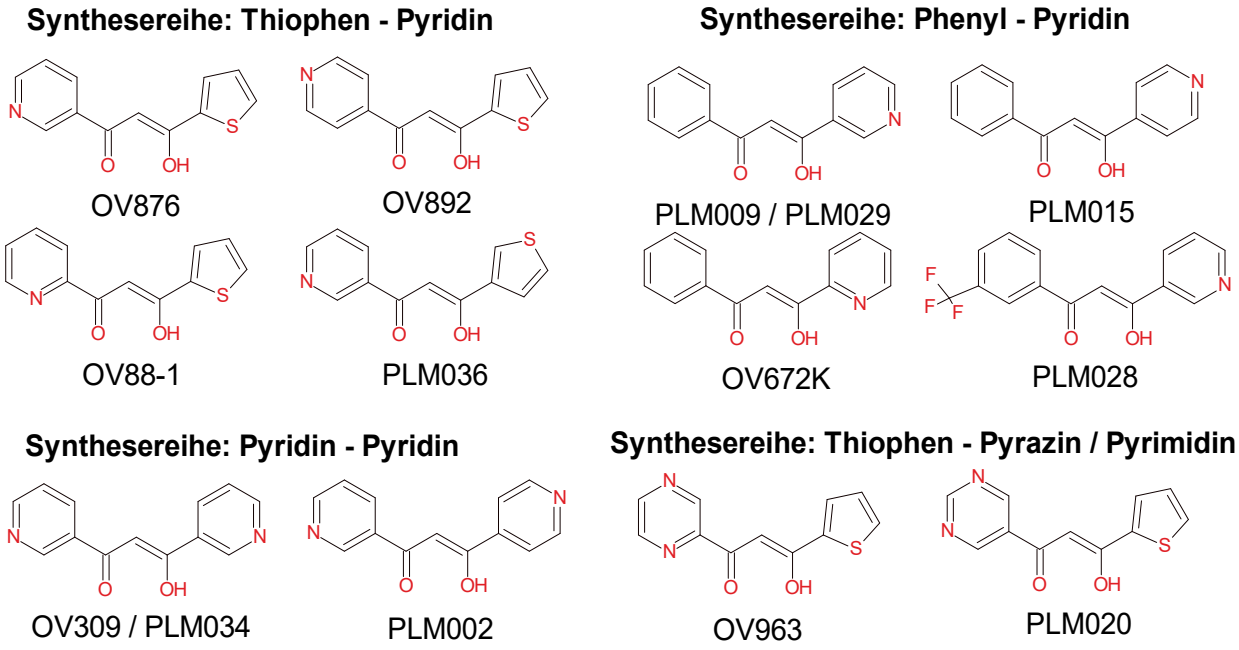


Abbildung 17: Übersicht der untersuchten β-Diketon-Liganden, gruppiert nach den jeweiligen Synthesereihen

Tabelle 2: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten und synthetisierten β-Diketon-Liganden sowie deren Herkunft, Aufarbeitung und isolierte Ausbeuten.

Ligand	Substituent R^1	Substituent R^2	Herkunft	Reinigung	Ausbeute [%]
OV876	3-Pyridyl	2-Thiophen	Vorhanden	-	-
OV892	4-Pyridyl	2-Thiophen	Vorhanden	-	-
OV88-1	2-Pyridyl	2-Thiophen	Vorhanden	-	-
PLM036	3-Pyridyl	3-Thiophen	Synthese	Säulenchromatographie	16,1
PLM009	Phenyl	3-Pyridyl	Synthese	Umkristallisation	10,1
PLM029	Phenyl	3-Pyridyl	Synthese	Direkte Filtration	72,2
PLM015	Phenyl	4-Pyridyl	Synthese	Direkte Filtration	85,8
OV672K	Phenyl	2-Pyridyl	Vorhanden	-	-
PLM028	(CF_3)-Phenyl	3-Pyridyl	Synthese	Säulenchromatographie	29,3
OV309	3-Pyridyl	4-Pyridyl	Vorhanden	-	-
PLM034	3-Pyridyl	4-Pyridyl	Synthese	Direkte Filtration	25,4
PLM002	3-Pyridyl	3-Pyridyl	Synthese	Direkte Filtration	29,8
OV963	Pyrazin	Thiophen	Vorhanden	Säulenchromatographie	-
PLM020	Pyrimidin	Thiophen	Synthese	Umkristallisation	15,5

4.1.1 Übersicht der synthetisierten Sm(III)-Komplexe

Die synthetisierten β-Diketon-Liganden wurden anschließend zur Darstellung der entsprechenden Samarium(III)-Komplexe eingesetzt. Die Komplexe wurden durch Umsetzung der Liganden mit Samarium(III)-chlorid-Hexahydrat und Bathophenanthrolin als Co-Ligand hergestellt (siehe Kapitel 3.3). Nach Aufarbeitung konnten die Komplexe als farbige Feststoffe isoliert werden.

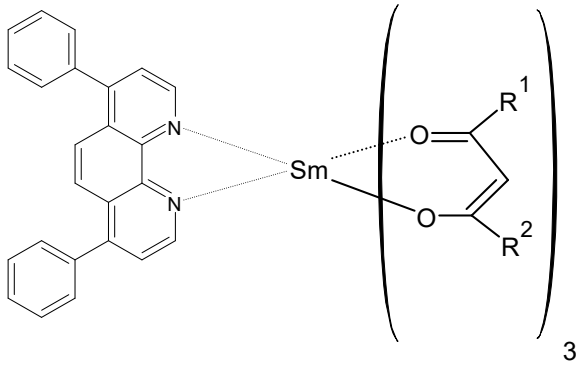


Abbildung 18: Allgemeine Struktur des Sm(III)-β-Diketon Komplexes

Die isolierten Ausbeuten lagen zwischen 28,0 und 87,5 %, wobei die Mehrzahl der Komplexe Ausbeuten im Bereich von 40–70 % zeigte (siehe Tabelle 3):

Tabelle 3: Übersicht der synthetisierten Samarium(III)-Komplexe und isolierten Ausbeuten

Komplex	Ausbeute	Verwendeter β-Diketon-Ligand (R^1/R^2)
PLM001	**75,8**	**3-Py/3-Py**
PLM003	**64,3**	**3-Py/3-Py**
PLM004	**50,2**	**3-Py/4-Py**
PLM011	**33**	**3-Py/4-Py**
PLM013	**53,4**	**3-Py/Phen**
PLM016	**87,5**	**2-Th/3-Py**
PLM017	**70**	**2-Th/4-Py**
PLM018	**34,9**	**2-Th/2-Py**
PLM019	**43,6**	**4-Py/Phen**
PLM022	**57,2**	**2-Th/Pyrimidin**
PLM023	**41,8**	**2-Py/Phen**
PLM039	**40,2**	**3-Py/CF_3-Phen**
PLM041	**28**	**2-Th/Pyrazin**
PLM042	**69,4**	**3-Th/3-Py**
PLM044 [Wiederholte Synthese PLM042]	**45,3**	**3-Th/3-Py**

4.1.2 Auswahl und Einfluss des Co-Liganden Bathophenanthrolin

Für die Synthese der Samarium(III)-Komplexe wurde Bathophenanthrolin (Bphen) als Co-Ligand eingesetzt. Aufgrund seines ausgedehnten π-konjugierten Systems besitzt Bphen intensive ligandenzentrierte Absorptionen [57] und kann als Antennenligand zur Sensibilisierung der Sm(III)-Emission beitragen.

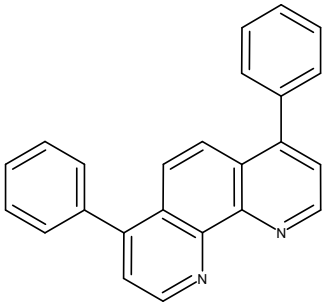


Abbildung 19: Strukturformel Bathophenanthrolin

Neben den elektronischen Eigenschaften beeinflusst Bphen auch die strukturelle Starrheit der Komplexe. Das ausgedehnte und rigide π-System [57] kann die interne Beweglichkeit des Ligandengerüsts reduzieren und kann dadurch strahlungslose Relaxationsprozesse vermindern. Gleichzeitig führt die erhöhte Konjugation zu einer Modifikation der elektronischen Übergänge und kann die Absorption in Richtung längerer Wellenlängen verschieben (bathochrome Verschiebung) [57]. Die Kombination aus β-Diketon-Hauptligand und Bathophenanthrolin als Co-Ligand unterstützt somit sowohl die effiziente Anregung als auch die Stabilisierung der lumineszierenden Zustände der Samarium(III)-Komplexe.

4.2 Charakterisierung der Liganden

Die synthetisierten Liganden wurden hinsichtlich ihrer strukturellen Identität und Reinheit mittels GC/MS, IR-Spektroskopie sowie UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Aufgrund der Vielzahl an synthetisierten Verbindungen wird im Hauptteil exemplarisch die Charakterisierung des Liganden PLM036 dargestellt. Die vollständigen Charakterisierungsdaten aller weiteren Liganden befinden sich im Anhang.

4.2.1 GC/MS-Analyse

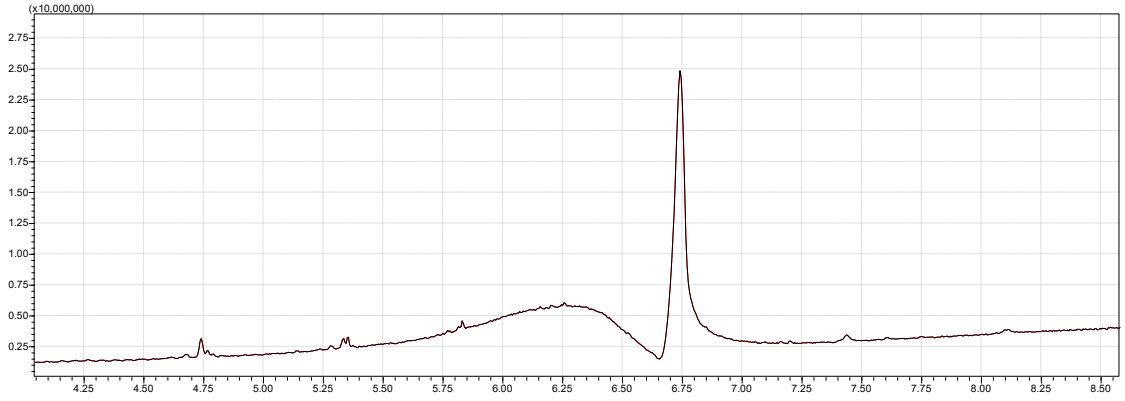


Abbildung 20: Chromatogramm Ligand PLM036; c = 100 mg/L

Das nach der Säulenchromatographie erhaltene Produkt zeigt im GC-Chromatogramm einen dominanten Hauptpeak bei einer Retentionszeit von ca. 6,7 min. Die Flächenintegration ergibt eine Reinheit von ca. 99 %. Das Massenspektrum des Hauptpeaks zeigt ein Signal bei m/z =

231, das dem Molekülion des Liganden entspricht und mit der berechneten molaren Masse von 231,29 g mol⁻¹ übereinstimmt.

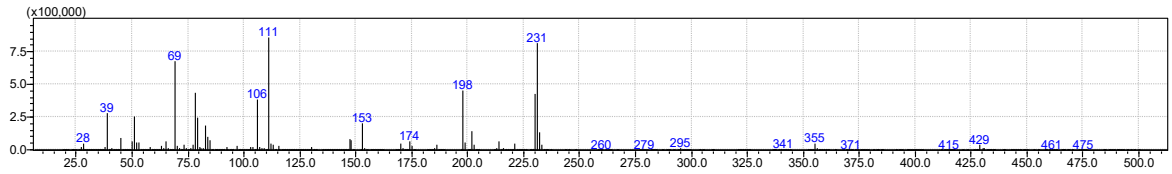


Abbildung 21: Massenspektrum Hauptsignal PLM036

Weitere intensive Fragmentionen, insbesondere bei m/z = 198, 111, 106 und 69, sind mit der Fragmentierung des aromatischen β-Diketon-Systems vereinbar. Die geringen Nebenpeaks im Chromatogramm weisen auf geringe Restverunreinigungen hin.

4.2.2 IR-spektroskopische Charakterisierung

Das FT-IR-Spektrum des repräsentativ ausgewählten Liganden PLM036 (siehe Abb. 22) zeigt die charakteristischen Schwingungsbanden eines konjugierten β-Diketon-Systems. Die Bande bei etwa 1.600 cm⁻¹ wird der gekoppelten ν(C=O)/ν(C=C)-Streckschwingung der delokalisierten β-Diketon-Einheit zugeordnet. Die Bande bei etwa 1.300 cm⁻¹ kann der ν(C–O)-Schwingung der enolisierten Form zugeordnet werden. Im tieffrequenten Bereich (der sogenannte „Fingerprintbereich“) bei etwa 640 cm⁻¹, treten Ringskelettschwingungen des Thiophenfragments mit Beiträgen von C–S-Schwingungen auf. Die Zuordnung der charakteristischen Banden erfolgt gemäß Standard-Literatur der IR-Spektroskopie [58].

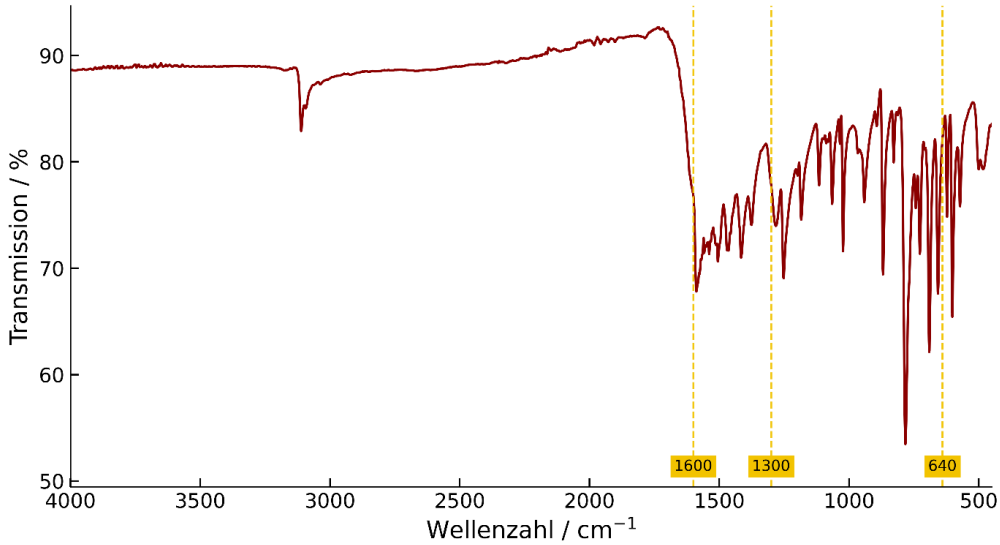


Abbildung 22: FT-IR-Spektrum Ligand PLM036 [Gelbe Markierungen für charakteristische Bandenpositionen]

Ein Vergleich der normierten IR-Spektren der Liganden (Abb. 23) zeigt, dass die β-Diketon-Grundstruktur unabhängig vom eingesetzten Heteroaromaten erhalten bleibt. Die deutlichsten Unterschiede treten im Fingerprintbereich zwischen etwa 1.500 und 600 cm⁻¹ auf und spiegeln die unterschiedlichen Ringschwingungen der Pyridin-, Phenyl- bzw. Thiopheneinheiten wider.

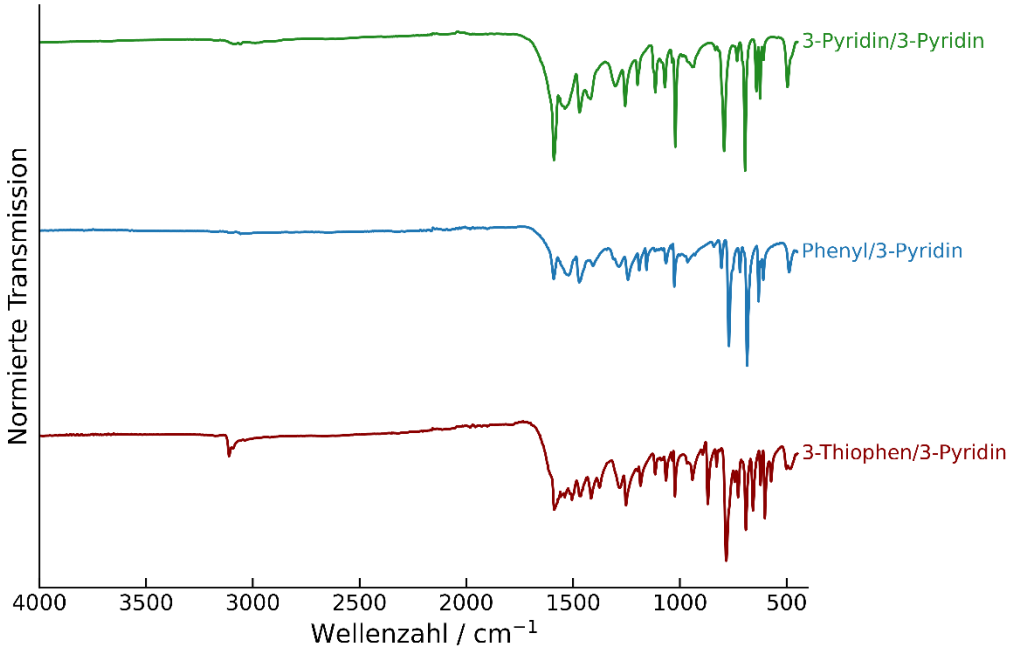


Abbildung 23: Normierte und vertikal gegeneinander verschobene FT-IR-Spektren der Liganden 3-Thiophen/3-Pyridin, Phenyl/3-Pyridin und 3-Pyridin/3-Pyridin. Die Spektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit normiert und vertikal versetzt.

Eine Andeutung auf erfolgreiche Komplexbildung wird durch den Vergleich des freien Liganden PLM036S mit dem entsprechenden Samarium(III)-Komplex gegeben (Abb. 24):

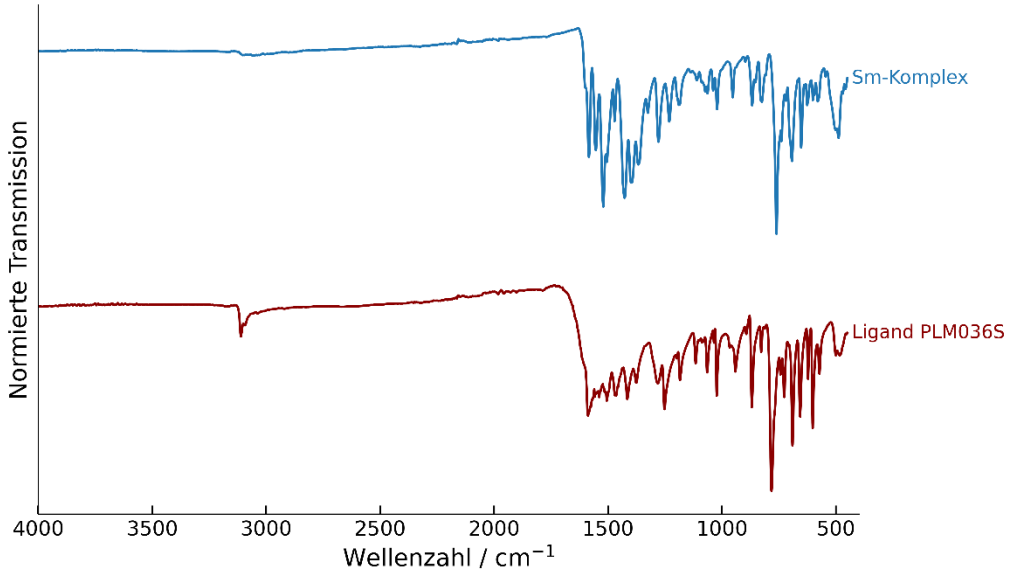


Abbildung 24: Vergleich der normierten FT-IR-Spektren des Liganden PLM036S und des entsprechenden Samarium(III)-Komplexes.

Gegenüber dem Liganden verändern sich insbesondere die Schwingungsbanden der β-Diketon-Einheit im Bereich von 1.600–1.300 cm^{-1} hinsichtlich Lage und Intensität. Diese Veränderungen sind charakteristisch für die Koordination der β-Diketon-Sauerstoffatome an das Samarium(III)-Ion und stehen im Einklang mit den in der Literatur beschriebenen Änderungen der Metall-β-Diketon-Komplexe [59,60]. Nach Kraka und Freindorf spiegeln

solche Frequenzverschiebungen die veränderte Elektronendichte und Bindungsstärke innerhalb des Metall-Ligand-Systems wider [59].

Tabelle 4: Charakteristische IR-Banden der freien β-Diketon-Liganden

Bereich /cm^{-1}	**Zuordnung Bande [58]**
3.100 – 3.000	aromatische ν(C–H)-Streckschwingungen
1.600 – 1.550	gekoppelte ν(C=O)/ν(C=C)-Streckschwingung der β-Diketon-Einheit
1.550 – 1.450	ν(C=C)- und ν(C=N)-Schwingungen der Heteroaromaten
1.350 – 1.250	ν(C–O)-Streckschwingung der enolisierten β-Diketon-Einheit
1.100 - 900	Ring- und C–H-in-plane-Schwingungen
700 - 600	Ringskelettschwingungen; bei Thiophen zusätzlich Beiträge von ν(C–S)

Tabelle 5: Qualitative Veränderungen nach der Komplexierung

Spektralbereich /cm^{-1}	**Beobachtung**	**Interpretation [58–60]**
1.600 – 1.550	gekoppelte ν(C=O)/ν(C=C)-Streckschwingung	Veränderung der ν(C=O)/ν(C=C)-Schwingungen durch Koordination
1.500 – 1.300	Intensitäts- und Lageänderungen	Änderung der Elektronendichte der β-Diketon-Einheit
< 700	Änderungen im Fingerprintbereich	Einfluss auf Ringskelettschwingungen; um 500 cm^{-1} ν(Sm–N) durch Koordination mit Bphen möglich [29] ν(Sm–O) erwartet, nicht auflösbar

4.2.3 UV/Vis-spektroskopische Untersuchung und Bestimmung molarer Extinktionskoeffizienten

Das UV/Vis-Spektrum des Liganden PLM036 zeigt eine intensive Absorptionsbande mit einem Maximum bei $\lambda_{\max} = 347\ \mathrm{nm}$. Diese Bande ist den ligandenzentrierten π–π*-Übergängen des konjugierten β-Diketon-Systems sowie der aromatischen Heterozyklussysteme zuzuordnen.

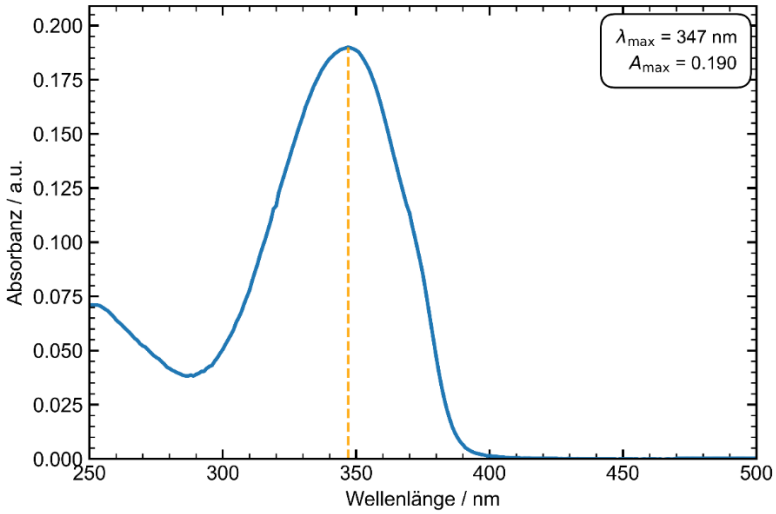


Abbildung 25: UV/Vis-Absorptionsspektrum des β-Diketon-Liganden PLM036 in Dichlormethan [c = 2,5 mg/L, $\lambda_{max} = 347\ nm$]

Zur Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten wurden Konzentrationsreihen der Liganden aufgenommen und die Absorbanz bei der jeweiligen Wellenlänge des Absorptionsmaximums ausgewertet. Die Auftragung der Absorbanz gegen die molare Konzentration zeigte eine lineare Abhängigkeit gemäß dem Lambert-Beer-Gesetz [61]:

$$A = \epsilon * c * d, \text{ mit Küvettenschichtdicke von } d = 1\ \mathrm{cm}$$

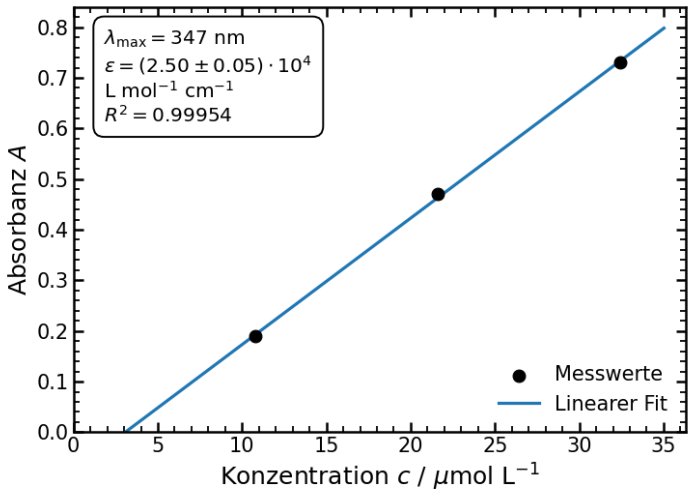


Abbildung 26: Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten des β-Diketon-Liganden PLM036 nach dem Lambert-Beer-Gesetz. Auftragung der Absorbanz bei $\lambda_{max} = 347\ nm$ gegen die molare Konzentration mit linearem Fit.

Tabelle 6: Aus UV/Vis-spektroskopischen Messungen bestimmte Absorptionsmaxima und molare Extinktionskoeffizienten ausgewählter β-Diketon-Liganden.

Ligand	λ_{max} / nm	ε_{max} / L / mol * cm	R^2
OV876	356	$(2{,}84 \pm 0{,}10) \cdot 10^4$	0.99879
PLM002	343	$(1{,}81 \pm 0{,}13) \cdot 10^4$	0.99522
PLM009	341	$(2{,}05 \pm 0{,}02) \cdot 10^4$	0.99994
PLM028	342	$(2{,}12 \pm 0{,}09) \cdot 10^4$	0.99801
PLM036	347	$(2{,}50 \pm 0{,}05) \cdot 10^4$	0.99954

Da die entsprechende Substanzcharge von OV309 vollständig für nachfolgende Komplexsynthesen eingesetzt wurde und kein weiteres Material dieser Charge verfügbar war, konnte keine Bestimmung über eine Konzentrationsreihe erfolgen.

4.3 Quantenchemische Untersuchung der β-Diketon-Liganden

4.3.1 Berechnungsstrategie

Die Geometrien des elektronischen Grundzustands S_0 und des niedrigsten Triplettzustands T_1 wurden mit ORCA auf dem bereits in Kapitel 2.5 beschriebenen B3LYP-D3BJ/def2-TZVP-Niveau vollständig optimiert. Die Rechnungen erfolgten für isolierte Moleküle ohne explizite Berücksichtigung von Lösungs- oder Matrixeffekten. Die adiabatische Triplettenergie wurde nach dem Ansatz von Carlotto et al. aus der Differenz der elektronischen Energien der jeweils optimierten Zustände bestimmt [20]:

$$E_{\mathrm{ad}}(T_1) = E(T_1, \mathrm{opt}) - E(S_0, \mathrm{opt})$$

Die erhaltenen Energiedifferenzen wurden anschließend in Wellenzahlen umgerechnet und mit der Energie des emittierenden $^4G_{5/2}$-Niveaus des Sm^{3+}-Ions [25] von etwa 17.800 cm^{-1} [27] verglichen. Da keine zusätzlichen Frequenzrechnungen durchgeführt wurden, enthalten die Werte weder Nullpunktschwingungs- noch thermische Korrekturen. Die Ergebnisse sind deshalb primär als relative, innerhalb der einheitlich berechneten Ligandenreihe vergleichbare Energiewerte zu interpretieren. Auf die Modellierung der vollständigen Sm(III)-Komplexe einschließlich Bathophenanthrolin wurde verzichtet. Durch die Beschränkung auf die freien Antennenliganden wurde einerseits der Rechenaufwand erheblich reduziert und andererseits ein unmittelbarer Vergleich des strukturellen Einflusses der β-Diketon-Liganden ermöglicht. Da Bathophenanthrolin in sämtlichen untersuchten Komplexen als identischer Co-Ligand eingesetzt wurde, wurde dessen Beitrag innerhalb des verwendeten Vergleichsmodells als konstant betrachtet. Die berechneten Energien stellen daher keine vollständige Simulation der realen Komplexe in der Polymermatrix dar, sondern dienen als molekularer Deskriptor zur qualitativen Einordnung der Ligandenstruktur.

4.3.2 Berechnete Triplettenergien (T_1) und Energieabstände zu Sm^{3+}

Die berechneten adiabatischen Triplettenergien der untersuchten β-Diketon-Liganden sind in Tabelle 7 zusammengefasst:

Tabelle 7: Berechnete adiabatische Triplettenergien der untersuchten β-Diketon-Liganden und Energieabstände zum emittierenden Sm^{3+}-Niveau auf B3LYP-Level.

Ligandenklasse	Ligand	E (T_1) / cm^{-1}	ΔE (T_1 – $^4G_{5/2}$) / cm^{-1}
Pyridin/Pyridin	**3-Py/3-Py**	19 867	2 067
	3-Py/4-Py	19 581	1 781
Thiophen/Pyridin	**3-Th/3-Py**	19 908	2 108
	2-Th/3-Py	19 721	1 921
	2-Th/4-Py	19 411	1 611
	2-Th/2-Py	19 264	1 464
Phenyl/Pyridin	**3-Py/CF_3-Phen**	19 836	2 036
	3-Py/Phen	19 824	2 024
	4-Py/Phen	19 526	1 726
	2-Py/Phen	19 452	1 652
Thiophen/Pyrimidin/Pyrazin	**2-Th/Pyrazin**	19 701	1 901
	2-Th/Pyrimidin	19 604	1 804

Die berechneten Triplettenergien lagen für alle untersuchten Liganden oberhalb des emissiven $^4G_{5/2}$ -Niveaus des Sm^{3+}-Ions. Die Energieabstände bewegen sich im Bereich von etwa 1.460 – 2.110 cm^{-1} und liegen damit teilweise innerhalb eines Bereichs, der grundsätzlich einen effizienten ligandenzentrierten Energietransfer ermöglichen kann [19,22].

Strukturelle Variationen der β-Diketon-Liganden führen somit zu klar unterscheidbaren, insgesamt jedoch moderaten Verschiebungen der adiabatischen T_1-Energien. Über alle untersuchten Systeme erstrecken sich die berechneten T_1-Energien von 19.264 cm^{-1} bis auf 19.908 cm^{-1} und haben somit eine maximale Differenz von 644 cm^{-1}.

Der ausgeprägteste Trend durch Veränderung der Struktur ist innerhalb der Thiophen/Pyridin-Reihe zu erkennen und ist in Abb. 27 grafisch dargestellt (restliche Diagramme im Anhang):

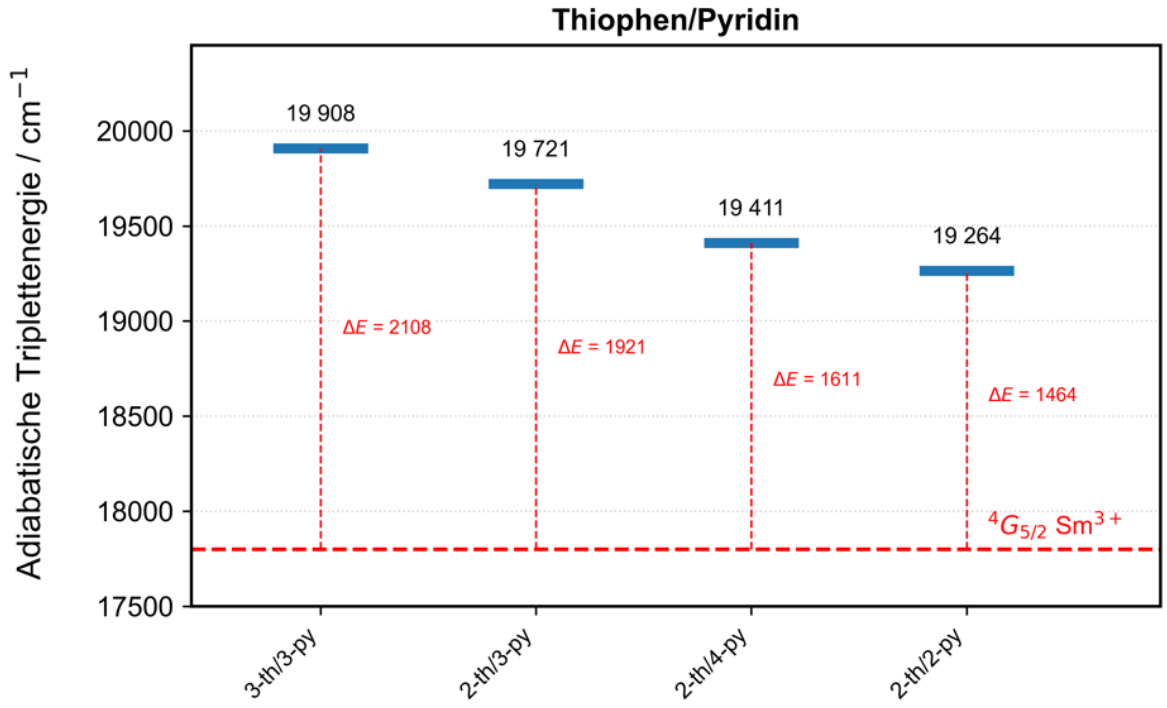


Abbildung 27: Berechnete adiabatische Triplettenergien $E(T_1)$ auf B3LYP-Level der untersuchten Thiophen/Pyridin-β-Diketon-Liganden im Vergleich zum emissiven $^4G_{5/2}$-Niveau des Sm^{3+}-Ions bei $17.800\ cm^{-1}$. Die rot gestrichelten Linien kennzeichnen die jeweiligen Energieabstände ΔE ($T_1 - {}^4G_{5/2}$) / cm⁻¹

Der 3-Th/3-Py-Ligand besitzt mit 19908 cm^{-1} sowohl die höchste Triplettenergie dieser Reihe als auch den höchsten Wert aller untersuchten Liganden. Die Änderung des Thiophen-Substitutionsmusters von 3-Th zu 2-Th bei gleichbleibender 3-Pyridyl-Einheit führt zunächst zu einer Absenkung auf 19.721 cm^{-1}. Bei konstanter 2-Thiophen-Einheit nimmt die Triplettenergie mit der Variation der Pyridylposition weiter von 3-Py über 4-Py zu 2-Py ab. Für 2-Th/2-Py wird schließlich mit 19264 cm^{-1} der niedrigste Wert der gesamten untersuchten Ligandenserie erhalten. Die Thiophen/Pyridin-Reihe zeigt damit eine systematische Abhängigkeit der Triplettenergie von der Position beider heteroaromatischer Substituenten.

Innerhalb der symmetrischen Pyridin/Pyridin-Reihe weist der symmetrisch substituierte 3-Py/3-Py-Ligand mit 19.867 cm^{-1} eine um 286 cm^{-1} höhere Triplettenergie auf als der unsymmetrische 3-Py/4-Py-Ligand. Die Veränderung einer Pyridylposition führt somit bereits innerhalb derselben Ligandenklasse zu einer messbaren Absenkung des T_1-Niveaus, ohne den grundsätzlichen energetischen Bereich der Ligandenreihe zu verändern.

Auch in der Phenyl/Pyridin-Reihe zeigt sich eine vergleichbare Abhängigkeit von der Pyridylposition. Die beiden 3-Pyridyl-substituierten Liganden 3-Py/Phen und 3-Py/CF_3-Phen weisen mit 19.824 cm^{-1} beziehungsweise 19.836 cm^{-1} die höchsten Triplettenergien dieser Reihe auf. Die Verwendung einer 4-Pyridyl- oder 2-Pyridyl-Einheit führt dagegen zu einer Absenkung auf 19.526 cm^{-1} beziehungsweise 19.452 cm^{-1}. Der Unterschied zwischen dem unsubstituierten Phenyl- und dem CF_3-substituierten Phenylsystem beträgt hingegen lediglich

12 cm^{-1}. Im Rahmen des verwendeten Berechnungsmodells beeinflusst die Position der Pyridylgruppe die Triplettenergie somit deutlich stärker als die Einführung des CF_3-Substituenten am Phenylring mit einem negativen induktiven Effekt („-I-Effekt“) [54].

Für das Thiophen/Pyrazin - System und das Thiophen/Pyrimidin - System werden mit 19.701 cm^{-1} beziehungsweise 19.604 cm^{-1} sehr ähnliche Triplettenergien erhalten. Der Austausch des Pyrimidinrings gegen einen Pyrazinring erhöht die berechnete Energie im Thiophen-System lediglich um 97 cm^{-1}. Die Variation zwischen diesen beiden stickstoffreicheren Heterozyklen besitzt damit einen geringeren Einfluss als die Änderung der Pyridylposition innerhalb der Thiophen/Pyridin- und Phenyl/Pyridin-Reihen.

Tabelle 8: Reihenübergreifende, aus den quantenchemisch berechneten adiabatischen Triplettenergien abgeleitete Strukturtrends der untersuchten β-Diketon-Liganden. Die Aussagen beziehen sich jeweils auf den Vergleich strukturell möglichst ähnlicher Liganden innerhalb des vorliegenden Datensatzes.

Strukturmerkmal	**Aus den Berechnungen abgeleiteter qualitativer Trend**
3-Pyridyl	Innerhalb vergleichbarer Ligandenreihen tendenziell höhere T_1-Werte
4-Pyridyl	Moderate Absenkung gegenüber entsprechenden 3-Pyridyl-Systemen
2-Pyridyl	Innerhalb der vergleichbaren Reihen tendenziell niedrigste T_1-Werte
3-Thiophen	Bei konstanter 3-Pyridyl-Einheit höhere Triplettenergie als 2-Thiophen
2-Thiophen	Ausgeprägte Abhängigkeit von der Position der kombinierten Pyridyl-Einheit
CF_3-Substitution [elektronische Modifikation]	Innerhalb der untersuchten Phenyl/Pyridin-Reihe nur geringer Einfluss
Pyrazin statt Pyrimidin	Geringfügige Erhöhung der Triplettenergie im Thiophen - System
Thiophen/Pyridin-Reihe	Größte energetische Spannweite und stärkste Abhängigkeit vom Substitutionsmuster

Aus der energetischen Lage des T_1-Zustands allein lässt sich jedoch noch keine eindeutige Rangfolge der resultierenden Sm^{3+} - Lumineszenz ableiten. Neben dem Energietransfer werden die experimentell beobachteten Emissionseigenschaften auch durch die Absorption sowie durch die Effizienz der vorgelagerten Anregungs- und Sensibilisierungsprozesse bestimmt. Im folgenden Kapitel werden die aus den Berechnungen abgeleiteten Erwartungen daher anhand der photophysikalischen Charakterisierung der entsprechenden Sm(III)-Komplexe überprüft.

4.4 Photophysikalische Charakterisierung der Sm(III)-Komplexe

4.4.1 Allgemeine Anregungs- und Emissionseigenschaften

Nach der energetischen Einordnung der ligandenzentrierten Triplettzustände wurden die Anregungs- und Emissionseigenschaften der entsprechenden Sm(III)-Komplexe untersucht. Ziel war der Nachweis einer erfolgreichen Sensibilisierung des Sm^{3+}-Ions sowie die Identifikation geeigneter Anregungsbereiche für die nachfolgenden temperaturabhängigen Messungen. Hierzu wurden Anregungs-Emissions-Spektren sowie Matrizen aufgenommen, welche die Lumineszenzintensität gleichzeitig in Abhängigkeit von der Anregungs- und Emissionswellenlänge darstellen können. Das Anregungsspektrum stellt einen Schnitt durch die Anregungs-Emissions-Matrix bei konstanter Emissionswellenlänge dar. Das Emissionsspektrum bei konstanter Anregungswellenlänge ermöglicht hingegen die Zuordnung der charakteristischen Übergänge des Sm^{3+}-Ions.

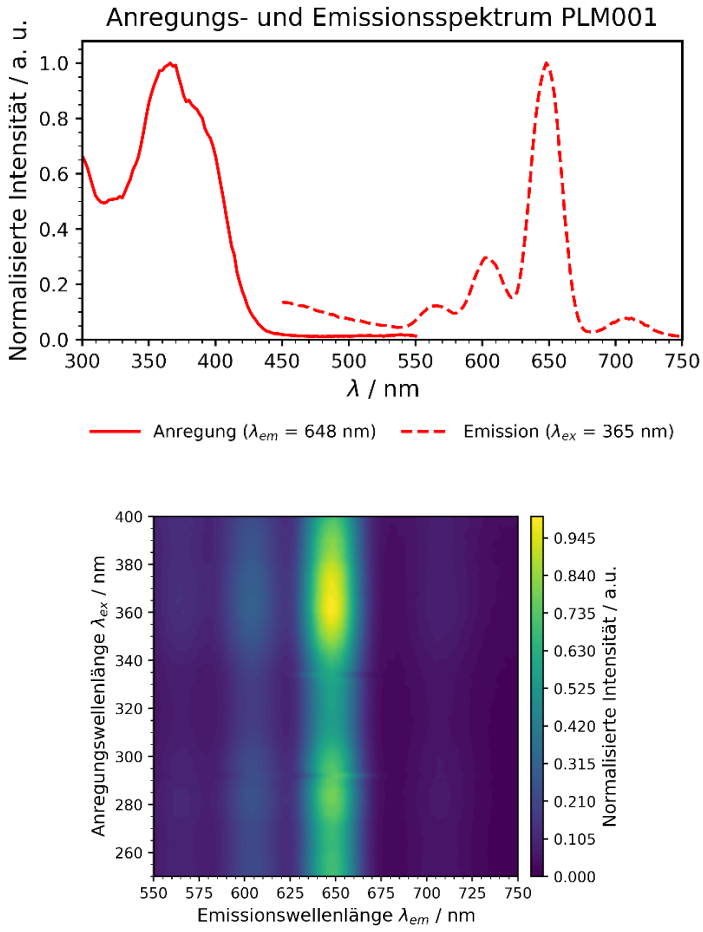


Abbildung 28: Anregungs-Emissions-Matrix (unten) sowie extrahierte Anregungs- und Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM001 [Ligand: 3-Py/3-Py] (c = 0,25 mmol/L) (oben). Die Emissionsintensität wurde in der Matrix zur besseren Vergleichbarkeit auf das jeweilige Maximum normiert. Das Anregungsspektrum wurde bei einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{em} = 648\ nm$, das Emissionsspektrum bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 365\ nm$ aufgenommen.

Die Anregungs-Emissions-Matrix des Komplexes PLM001 zeigt eine intensive Sm^{3+}-Emission im Bereich um 650 nm, welche unabhängig von der gewählten Anregungswellenlänge

innerhalb des ligandenzentrierten Anregungsbereichs beobachtet wird. Das Emissionsmaximum bei etwa 648 nm entspricht dem charakteristischen Übergang des Sm^{3+}-Ions aus dem Übergang $[^4G_{5/2} \rightarrow ^6 H_{9/2}]$ [25]. Zusätzlich treten die weiteren typischen Übergänge bei etwa 560 nm, 600 nm und 705 nm auf [18,25].

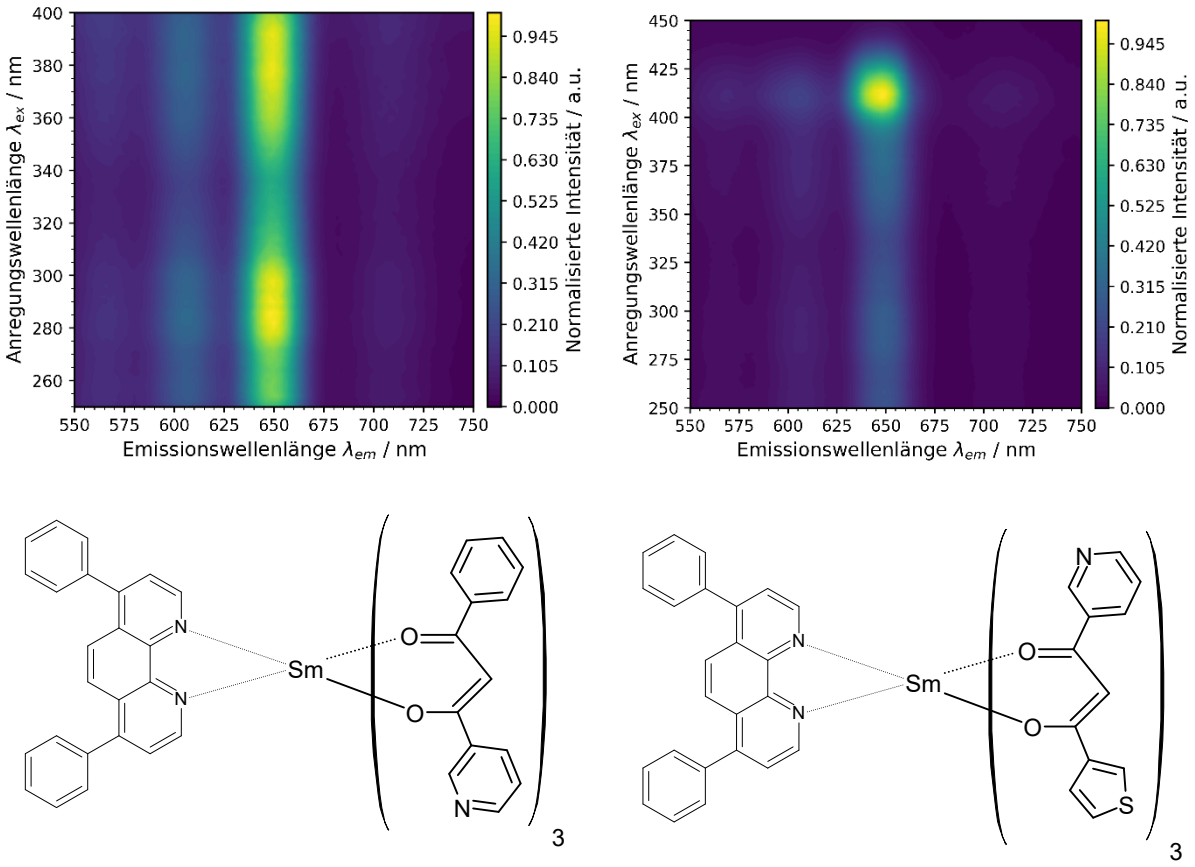


Abbildung 29: Normierte Anregungs-Emissions-Matrizen (c = 0,25 mmol/L) (oben) ausgewählter Sm(III)-Komplexe mit unterschiedlichen β-Diketon-Liganden sowie Darstellung der entsprechenden Komplexstrukturen. Links unten: PLM013 (Phenyl/3-Pyridin-System); rechts unten: PLM042 (3-Thiophen/3-Pyridin-System).

Abbildung 29 zeigt die normierten Anregungs-Emissions-Matrizen der Komplexe PLM013 (links) und PLM042 (rechts), welche exemplarisch die unterschiedlichen spektralen Eigenschaften der untersuchten Ligandenklassen verdeutlichen. Beide Komplexe zeigen die charakteristische schmalbandige Sm^{3+}-Emission im Bereich um 650 nm, wodurch die erfolgreiche Sensibilisierung des Metallzentrums durch den jeweiligen β-Diketon-Liganden bestätigt wird. Während PLM013, welcher einen Phenyl/Pyridin-basierten Liganden enthält, eine doppelte breite ligandenzentrierte Anregung in den Bereichen 280 nm – 300 nm und 360 nm – 400 nm zeigt und somit auch im tieferen UV-Bereich angeregt werden kann, weist der Thiophen/Pyridin-basierte Komplex PLM042 eine verschobene Anregungscharakteristik auf. Hier liegt das Intensitätsmaximum der Anregung bei längeren Wellenlängen um etwa 410 nm. Diese Verschiebung zeigt, dass bereits eine Variation der aromatischen

Substituenten im β-Diketon-Rückgrat einen deutlichen Einfluss auf die spektrale Anregbarkeit des Komplexes ausüben kann.

Die unterschiedlichen Anregungsprofile können nicht direkt durch die berechneten adiabatischen Triplettenergien der Liganden erklärt werden, da diese den energetischen Zustand nach erfolgtem Intersystem Crossing beschreiben [21]. Vielmehr spiegeln die Anregungs-Emissions-Matrizen die gesamte Sensibilisierungskaskade aus ligandenzentrierter Absorption, Relaxation, Intersystem Crossing und anschließender Energieübertragung auf das Sm^{3+}-Ion wider. Die Ergebnisse verdeutlichen somit, dass neben der energetischen Lage des T_1-Zustands weitere strukturelle Faktoren die Sensibilisierungseffizienz der Komplexe beeinflussen.

Die normierten Anregungs- und Emissionsspektren der Thiophen/Pyridin-Komplexreihe sind in Abbildung 30 zusammenfassend dargestellt. Die Emissionsbanden zeigen unabhängig von der Ligandenvariation eine vergleichbare spektrale Lage, da die beobachteten Übergänge aus den nahezu unveränderten 4f-Zuständen des Sm^{3+} - Ions resultieren [25].

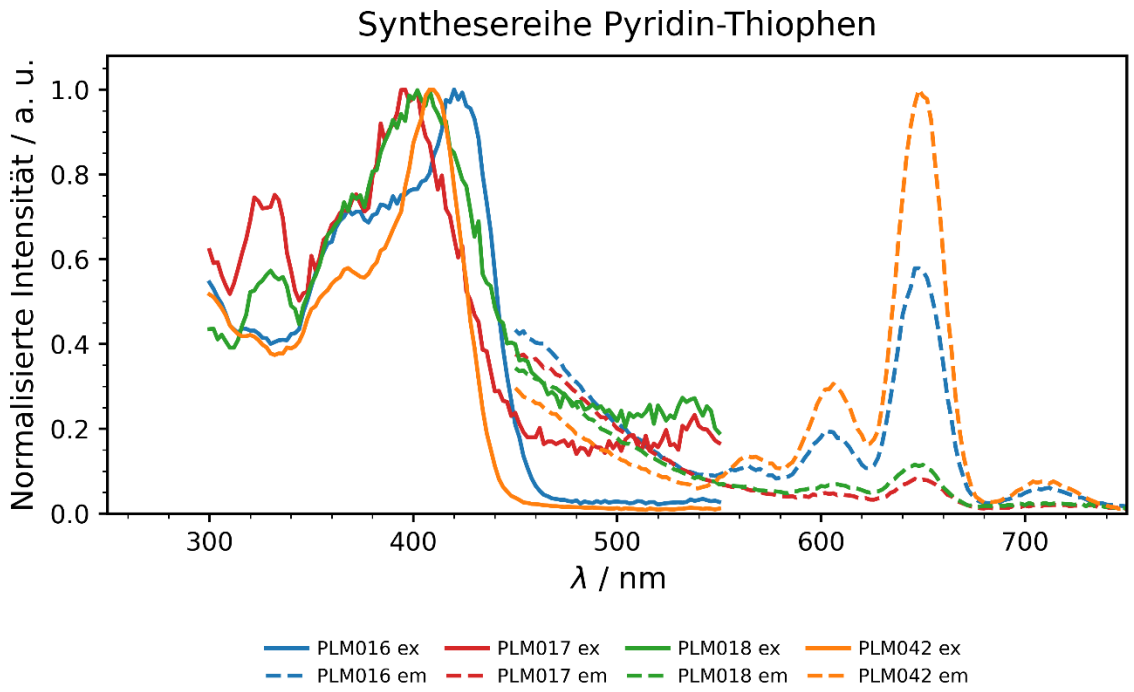


Abbildung 30: Normierte Anregungs- und Emissionsspektren der Sm(III)-Komplexe der Thiophen/Pyridin-Versuchsreihe (c = 0,25 mmol/L). Die Anregungsspektren wurden bei $\lambda_{em} = 648\ nm$, die Emissionsspektren bei $\lambda_{ex} = 365\ nm$ in Dichlormethan aufgenommen.

Abschließend steht fest, dass die unterschiedlichen Ligandenstrukturen zu variierenden Anregungsprofilen führen und somit die spektrale Anregbarkeit der Komplexe beeinflussen.

Die relativen Emissionsintensitäten der Tecan-Messungen können hierbei nur qualitativ verglichen werden, da aufgrund unterschiedlicher Löslichkeiten und der begrenzten Genauigkeit bei der Einwaage kleiner Substanzmengen keine exakte Konzentrationsangleichung aller Komplexlösungen gewährleistet werden konnte. Entsprechend dienen die Messungen primär dem Nachweis der charakteristischen Sm^{3+}-Emission sowie der Identifikation geeigneter Anregungswellenlängen für die nachfolgenden Untersuchungen. Die entsprechenden Anregungs- und Emissionsspektren der weiteren untersuchten Komplexe sind im Anhang zusammengefasst.

4.4.2 Temperaturabhängige Lumineszenzintensität (in Polymermatrix)

Nachdem die ligandenspezifischen Anregungsbereiche sowie die charakteristischen Sm^{3+}-Emissionen der untersuchten Komplexe identifiziert wurden, erfolgte im nächsten Schritt die Untersuchung der temperaturabhängigen Lumineszenzeigenschaften. Hierzu wurden ausgewählte Sm(III)-Komplexe mittels OceanView-Spektroskopie und Peltron-Kalibrierkammer (siehe Kapitel 3.4.5) unter definierten Messbedingungen untersucht. Ziel war es, die Eignung der Komplexe als temperaturabhängige Lumineszenzsensoren zu bewerten und den Einfluss der Ligandenstruktur auf die resultierende Temperatursensitivität zu bestimmen.

4.4.2.1 Versuchsreihe Pyridin/Pyridin

Als erste Ligandenklasse wurde die Pyridin/Pyridin-Reihe untersucht, welche aufgrund der Variation der Pyridylsubstitutionspositionen einen direkten Vergleich des strukturellen Einflusses auf das temperaturabhängige Lumineszenzverhalten und die Sensitivität ermöglicht. Diese Versuchsreihe dient zudem zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit vorausgegangener Arbeiten und deren quantenchemischer Erklärungen.

Im Folgenden wird das Verhalten des Komplexes PLM003 betrachtet. Diese Probe ist die nachsynthetisierte Version von PLM001, um die Reproduzierbarkeit der Komplexsynthese sicherzustellen.

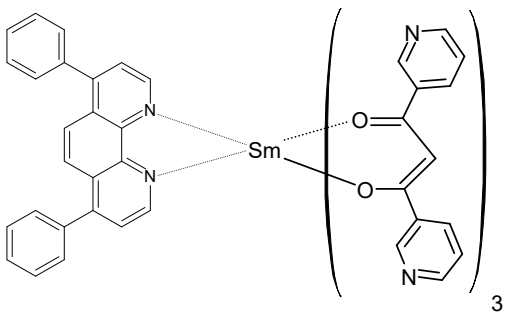


Abbildung 31: Strukturformel Komplex PLM003 bzw. PLM001

Die temperaturabhängigen Emissionsmessungen wurden zunächst bei definierten Temperaturen von 10, 30 und 50 °C durchgeführt, um die grundsätzliche Temperaturantwort des Materials zu untersuchen. Abbildung 32 zeigt die temperaturabhängigen Emissionsspektren von PLM003 im Bereich von 500–700 nm. Mit zunehmender Temperatur ist eine kontinuierliche Abnahme der charakteristischen Sm^{3+}-Emission zu beobachten.

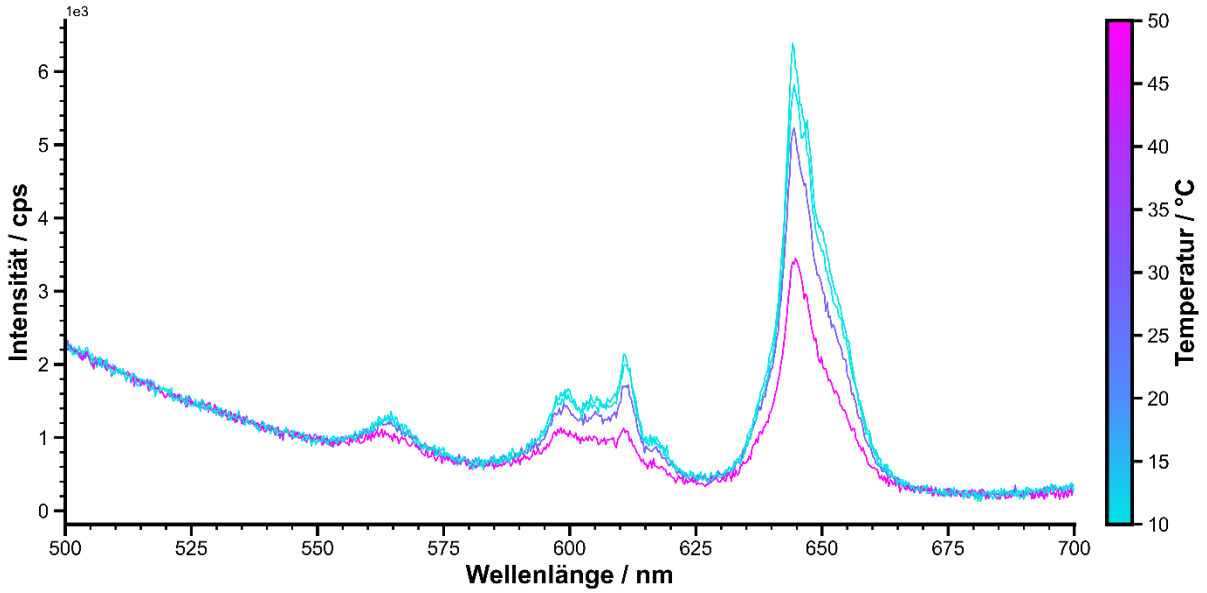


Abbildung 32: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM003 im Bereich von 500–700 nm. Die Messungen wurden bei Temperaturen von 10–50 °C unter $\lambda_{ex} = 365\ nm$ aufgenommen. Das zweite Spektrum bei 10 °C kennzeichnet die Hysterese.

Besonders deutlich zeigt sich die Intensitätsänderung des dominierenden Übergangs bei etwa 644 nm, während die spektrale Lage der Emissionsbanden über den untersuchten Temperaturbereich nahezu unverändert bleibt. Dieses Verhalten ist charakteristisch für Sm^{3+}-Komplexe, bei denen die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz überwiegend durch Änderungen der Besetzungswahrscheinlichkeiten beziehungsweise der strahlenden und nichtstrahlenden Relaxationsprozesse beeinflusst wird, während die energetische Lage der 4f-Zustände weitgehend konstant bleibt [62,63].

Zur detaillierteren Bewertung des temperaturabhängigen Verhaltens der Sm-TSPs wurde anschließend eine erweiterte Temperaturreihe im Bereich von 0 bis 60 °C in 5 °C Schritten aufgenommen. Die resultierenden Emissionsspektren zeigen auch über diesen erweiterten Temperaturbereich eine kontinuierliche und reversible Intensitätsänderung der Sm^{3+}-Emission. Die hohe spektrale Stabilität der Emissionsbanden bestätigt dabei, dass der Komplex innerhalb des untersuchten Bereichs keine temperaturinduzierten strukturellen Veränderungen zeigt.

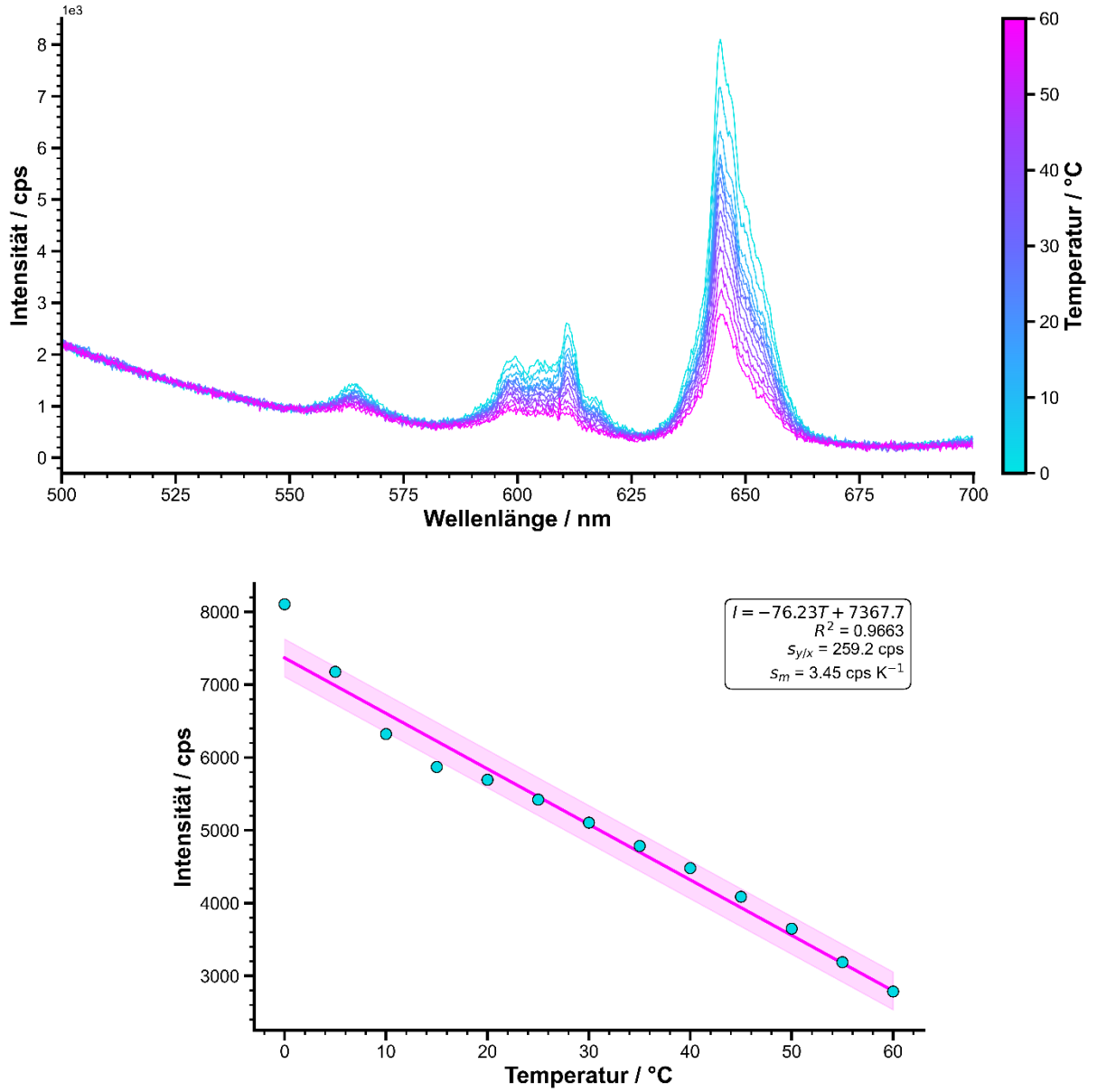


Abbildung 33: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM003 im Bereich von 500–700 nm (oben) sowie Auftragung der Emissionsintensität des dominierenden Übergangs bei etwa 644 nm in Abhängigkeit von der Temperatur (unten). Die experimentellen Daten wurden durch eine empirische lineare Regression beschrieben mit der Verfahrensstandardabweichung als schattierter Bereich.

Die Änderung der Emissionsintensität bei der charakteristischen Sm^{3+}-Emission wurde anschließend zur Erstellung einer empirischen Temperaturabhängigkeit ausgewertet. Abbildung 33 (unten) zeigt die Intensität bei 644 nm als Funktion der Temperatur. Die Messpunkte lassen sich innerhalb des untersuchten Bereichs durch eine lineare Regression annähern ($R^2 = 0{,}966$), wodurch eine grundlegende lineare Beziehung für die Sensorapplikation im Temperatur-Arbeitsbereich gezeigt wird. Diese empirische Kalibrierfunktion ist nicht als Beschreibung des physikalischen Mechanismus (intrinsischer Mechanismus der Lumineszenz) zu verstehen, sondern als eine empirische Taylorentwicklung erster Ordnung um den genannten Temperaturbereich zur Erstellung einer „lokalen Sensorkennlinie“. Die erhaltene lokale Sensorkennlinie ermöglicht somit eine direkte

Umrechnung der gemessenen Lumineszenzintensität in eine Temperaturinformation. Die erhaltene Kalibrierfunktion:

$$I(T) = -76{,}23 \cdot T + 7367{,}7$$

weist mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0{,}9663$ eine gute Korrelation zwischen Temperatur und gemessener Emissionsintensität auf. Aus der Steigung der Kalibriergeraden ergibt sich eine Intensitätsänderung von etwa 76,23 cps/°C pro Kelvin Temperaturerhöhung. Die negative Steigung verdeutlicht die temperaturinduzierte Abnahme der Samarium(III)-Emission infolge einer zunehmenden Aktivierung nicht-strahlender Relaxationsprozesse. Wie bereits erwähnt, folgt dieser Prozess einem Arrhenius-artigen Term gemäß:

$$k_{nr} = k_{nr0} + k_{nr1} exp(-\frac{E_{nr}}{RT}) \text{ [2]}$$

Dies erklärt wiederum auch, weshalb der intrinsische Lumineszenzprozess mathematisch betrachtet keine vollständig lineare Form sein kann. Wird die Quantenausbeute Φ [32] und die Intensität näherungsweise als proportional betrachtet, so ergibt sich:

$$I \propto \Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \; mit \; k_{nr} = k_{nr0} + k_{nr1} \, exp\left(-\frac{E_{nr}}{RT}\right) zu:$$

$$I \propto \frac{k_r}{k_r + \; k_{nr0} + k_{nr1} \, exp\left(-\frac{E_{nr}}{RT}\right)}$$

Damit lässt sich verdeutlichen, dass der fundamentale Prozess kein linearer ist, sondern vielmehr eine Krümmung enthält. Im weiteren Verlauf soll dennoch mit den lokalen Sensorkennlinien gearbeitet werden, um die Applikationen als TSP vergleichen zu können.

Aufbauend auf dieser Messung wurde im nächsten Schritt der Einfluss struktureller Variationen innerhalb der Pyridin/Pyridin-Ligandenklasse untersucht. Hierzu wurde der Komplex PLM011 betrachtet, welcher sich von PLM003 durch die veränderte Positionierung der Pyridylsubstituenten im β-Diketon-Liganden unterscheidet.

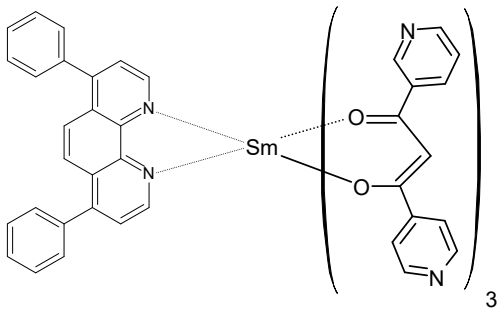


Abbildung 34: Strukturformel Komplex PLM011

Abbildung 35 zeigt die temperaturabhängigen Emissionsspektren von PLM011 im untersuchten Temperaturbereich. Analog zu PLM003 zeigt auch dieser Komplex eine kontinuierliche Abnahme der Sm^{3+} - Emission mit steigender Temperatur.

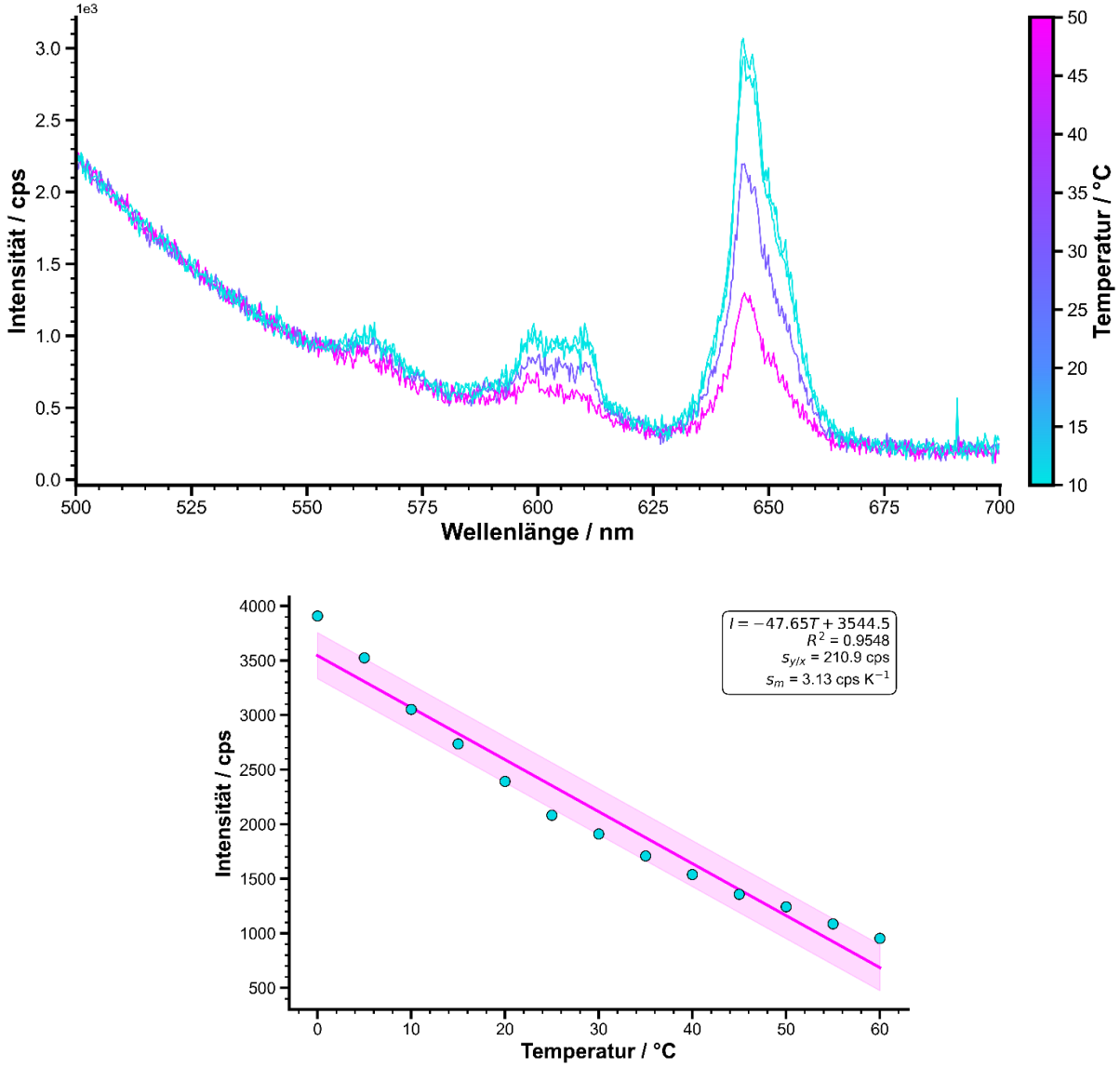


Abbildung 35: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM011 im Bereich von 500–700 nm bei 10, 30 und 50 °C (oben) sowie lokale Sensorkennlinie der Emissionsintensität des dominierenden Sm^{3+}-Übergangs (unten). Die experimentellen Daten wurden durch eine lineare Regression beschrieben.

Die temperaturabhängigen Emissionsspektren der Pyridin/Pyridin-Reihe zeigen für beide untersuchten Sm(III)-Komplexe eine deutliche Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Sm^{3+}-Emission. Sowohl PLM003 als auch PLM011 weisen eine kontinuierliche Abnahme der dominierenden Emissionsbande bei etwa 644 nm mit steigender Temperatur auf. Die Temperaturantwort erfolgt somit über die Änderung der Emissionsintensität und nicht durch eine Verschiebung der energetischen Lage der beteiligten Sm^{3+}-Zustände. Dieses Verhalten ist für intrakonfigurative 4f-4f Übergänge aufgrund der Abschirmung der 4f-Orbitale vom Ligandenfeld zu erwarten [64].

Die Intensität liegt bei PLM003 mit 6385 cps. (10 °C) deutlich höher als bei PLM011 mit 3068 cps. (10 °C). Somit ist ein direkter Unterschied in der maximalen Lumineszenzintensität erkennbar. PLM003 zeigt über den gesamten Temperaturbereich eine höhere Lumineszenzintensität als PLM011. Während die Emissionsintensität von PLM003 zwischen 0 und 60 °C um etwa 65 % abnimmt, zeigt PLM011 im gleichen Temperaturbereich eine stärkere relative Intensitätsänderung von etwa 75 %. Damit zeigt sich bereits innerhalb dieser strukturell verwandten Ligandenklasse, dass eine hohe initiale Lumineszenzintensität nicht mit einer hohen Temperatursensitivität korreliert.

Tabelle 9: Temperaturabhängige Lumineszenzeigenschaften der Sm(III)-Komplexe der Pyridin/Pyridin-Reihe sowie berechnete energetische Parameter der entsprechenden β-Diketon-Liganden.

Probe In PUR	**Anregung**	**λ_{max} [nm]**	**I(10°C) [cps]**	***S_T (30 °C)* [%/K]**	**Hysterese (10 °C)**	**ΔE zu Sm^{3+} [cm^{-1}]**
PLM003	365 nm	644,177	6.385	1,53	-10,9 %	2.067
PLM003	405 nm	644,177	5.481	1,79	-2,8 %	2.067
PLM011	365 nm	644,464	3.068	2,06	-4,1 %	1.781
PLM011	405 nm	644,464	2.624	2,49	-5,4 %	1.781

Der Vergleich der beiden Pyridin/Pyridin-Komplexe zeigt, dass die Variation der Pyridylsubstitutionsposition einen deutlichen Einfluss auf die temperaturabhängige Lumineszenzantwort ausübt. Obwohl PLM003 eine höhere absolute Emissionsintensität aufweist, zeigt PLM011 für beide untersuchten Anregungswellenlängen eine größere relative Temperatursensitivität. Insbesondere bei einer Anregung von 365 nm steigt die Sensitivität von 1,53 %/K für PLM003 auf 2,06 %/K für PLM011. Ein vergleichbarer Trend ist auch bei einer Anregung von 405 nm zu beobachten. Während eine hohe Ausgangsintensität grundsätzlich vorteilhaft für die Detektion des Sensorsignals ist, bestimmt die relative Änderung der Emission mit der Temperatur maßgeblich die resultierende Sensitivität des TSP-Systems. Bereits innerhalb einer strukturell eng verwandten Ligandenklasse können somit unterschiedliche Sensorcharakteristiken erhalten werden. Neben der Temperatursensitivität wurde auch die Hysterese der untersuchten Komplexe bestimmt, um die Reversibilität der temperaturabhängigen Lumineszenzantwort zu bewerten. Die erhaltenen Werte liegen für die Pyridin/Pyridin-Systeme im Bereich von 2,8–10,9 %. Dabei zeigt PLM003 bei einer Anregung von 365 nm mit 10,9 % die größte Abweichung zwischen Auf- und Abheizzyklus, während die übrigen Messungen geringere Hysteresewerte aufweisen. Insgesamt zeigen beide Komplexe eine überwiegend reversible Temperaturantwort, wobei die beobachteten Unterschiede vermutlich auf experimentelle Einflüsse wie Temperaturstabilisierung, Messzeitpunkt und Intensitätsschwankungen zurückzuführen sind.

Auffällig ist bereits hier der Vergleich mit den berechneten energetischen Parametern. Dieser zeigt, dass PLM003 mit $E(T_1)$ = 19.867 cm^{-1} und einem Energieabstand von 2.067 cm^{-1} zum emittierenden $^4G_{5/2}$-Niveau [25] des Sm^{3+}-Ions einen größeren energetischen Abstand besitzt als PLM011. Dennoch weist PLM011 die höhere Temperatursensitivität auf. Eine mögliche Erklärung hierfür liegt in der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit konkurrierender Energietransferprozesse (siehe Abb. 12). Neben dem ligandenzentrierten Energietransfer vom T_1-Zustand zum Sm^{3+}-Ion [18,62] können bei geeigneter energetischer Lage laut Arbeiten von Dorenbos et al. sogenannte thermisch aktivierte Rücktransferprozesse vom Sm^{3+} - Zustand einen relevanten Beitrag leisten. Die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzintensität kann dabei durch einen Arrhenius-abhängigen Beitrag nichtstrahlender Prozesse beschrieben werden [65]. Ein geringerer Energieabstand zwischen ligandenzentriertem T_1-Zustand und dem Sm^{3+}-Niveau kann die Wahrscheinlichkeit einer Aktivierung solcher Quenchingprozesse begünstigen und somit zu einer stärkeren temperaturinduzierten Intensitätsänderung führen. Das könnte erklären, warum PLM011 trotz geringerer absoluter Lumineszenzintensität eine höhere relative Temperatursensitivität als PLM003 aufweist.

4.4.2.2 Versuchsreihe Pyridin/Thiophen

Aufbauend auf den Ergebnissen der Pyridin/Pyridin-Reihe wurde anschließend der Einfluss eines Thiophenrings im β-Diketon-Rückgrat auf die temperaturabhängigen Lumineszenzeigenschaften untersucht. Die Pyridin/Thiophen-Systeme ermöglichen dabei eine gezielte Variation der aromatischen Substituenten und zeigen aufgrund der unterschiedlichen Positionierung des Pyridyl- und Thiophenrings eine größere strukturelle Vielfalt.

Fast alle der untersuchten Komplexe zeigen die charakteristische Sm^{3+}-Emission mit dem dominierenden Übergang bei etwa 644 nm. Unterschiede treten insbesondere in der absoluten Emissionsintensität sowie in der Stärke der temperaturinduzierten Intensitätsänderung auf. Nur die Probe PLM018 (2-Pyridin/2-Thiophen-System) zeigte eine kaum detektierbare Sm-Emission und konnte deshalb in Hinsicht auf Temperatursensitivität nicht weiter untersucht werden. Aufgrund der ausgeprägten Lumineszenzintensität wurde der Komplex PLM042 (3-Thiophen/3-Pyridin) exemplarisch für die detaillierte Darstellung der temperaturabhängigen Emissionseigenschaften ausgewählt.

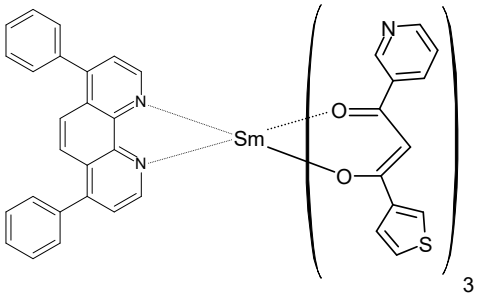


Abbildung 36: Strukturformel PLM042

Abbildung 37 zeigt exemplarisch das temperaturabhängige Emissionsverhalten des Komplexes PLM042 in PUR unter 405 nm Anregung.

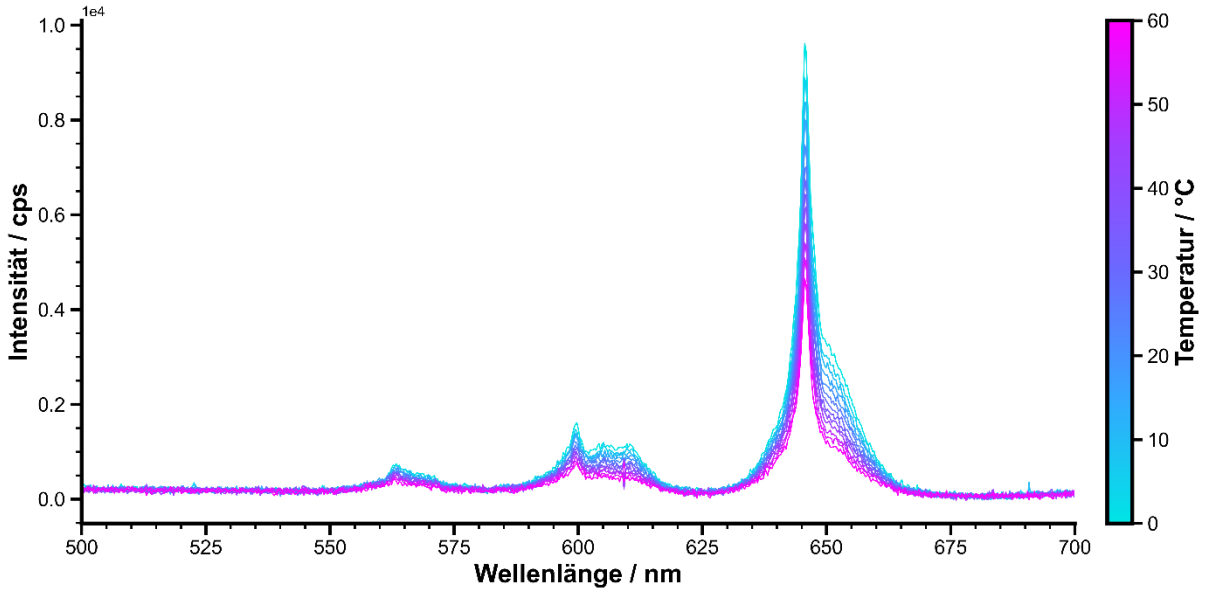


Abbildung 37: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM042 in PUR im Temperaturbereich von 0–60 °C unter Anregung bei 405 nm.

Die resultierenden Sensorkennlinien ausgewählter Pyridin/Thiophen-Komplexe sind in Abbildung 38 dargestellt. Beide Systeme zeigen über den untersuchten Temperaturbereich eine annähernd lineare Abnahme der Emissionsintensität. PLM042 weist dabei aufgrund der höheren absoluten Emissionsintensität ein besonders starkes Sensorsignal auf, während PLM016 eine ausgeprägtere relative Intensitätsänderung mit der Temperatur zeigt.

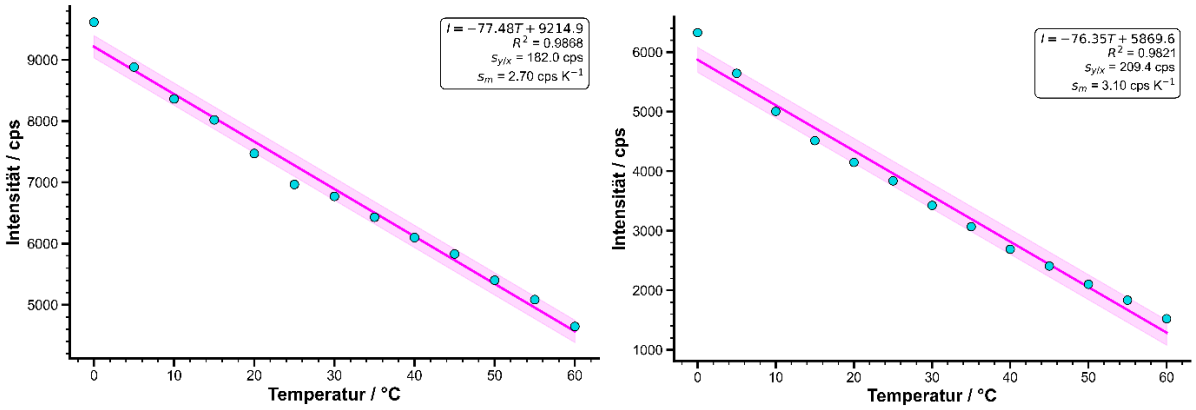


Abbildung 38: Lokale Sensorkennlinien ausgewählter Sm(III)-Komplexe der Pyridin/Thiophen-Reihe. Auftragung der Emissionsintensität des dominierenden Sm^{3+}-Übergangs in Abhängigkeit von der Temperatur für PLM042 (links, 3-Thiophen/3-Pyridin-System, Anregung bei 405 nm) und PLM016 (rechts, 2-Thiophen/3-Pyridin-System, Anregung bei 365 nm). Die experimentellen Daten wurden durch lineare Regression beschrieben.

Die Sensorkennlinien zeigen für beide Pyridin/Thiophen-Komplexe eine vergleichbare absolute Intensitätsabnahme mit steigender Temperatur. PLM042 weist mit einer Steigung von -77,5 cps/K ein ähnliches Verhalten wie PLM016 mit -76,4 cps/K auf. Aufgrund der höheren Ausgangsintensität von PLM042 resultiert jedoch eine geringere relative Temperatursensitivität. Zwischen 10 und 50 °C reduziert sich die Emissionsintensität von PLM042 um etwa 37 %, während PLM016 im gleichen Temperaturbereich eine deutlich stärkere Abnahme von etwa 60 % zeigt. Damit weist PLM016 trotz geringerer anfänglicher Lumineszenzintensität eine ausgeprägtere temperaturabhängige Intensitätsänderung auf.

Tabelle 10: Temperaturabhängige Lumineszenzeigenschaften der Sm(III)-Komplexe der Pyridin/Thiophen-Reihe sowie berechnete energetische Parameter der entsprechenden β-Diketon-Liganden.

Probe in PUR	**Anregung**	**λ_{max} [nm]**	**I(10°C) [cps]**	**S_T (30 °C) [%/K]**	**Hysterese (10 °C)**	**ΔE zu Sm^{3+} [cm^{-1}]**
PLM016	365 nm	647,041	5.229	2,04	- 2,3 %	1.921
PLM016	405 nm	645,61	4.542	2,1	+3,9 %	1.921
PLM017	365 nm	646,469	1.571	2,08	-7,7 %	1.611
PLM042	365 nm	645,61	4.671	1,08	-1 %	2.108
PLM042	405 nm	645,61	8.879	1,19	+5,1 %	2.108

Der Vergleich der Pyridin/Thiophen-Komplexe zeigt, dass sowohl die absolute Lumineszenzintensität als auch die Temperatursensitivität stark von der Ligandenstruktur und den Messbedingungen beeinflusst werden. PLM016 weist bei einer Anregung von 365 nm mit 5229 cps bei 10 °C die höchste Emissionsintensität innerhalb der bei dieser Wellenlänge verglichenen Systeme auf und zeigt gleichzeitig eine relative Temperatursensitivität von etwa 2 %/K. Im Gegensatz dazu erreicht PLM042 bei einer Anregung von 405 nm, welche näher am experimentell bestimmten Anregungsmaximum dieses Komplexes liegt, mit 8.879 cps die

höchste absolute Lumineszenzintensität der Pyridin/Thiophen-Reihe in der PUR-Matrix. Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass neben den intrinsischen photophysikalischen Eigenschaften des Liganden auch die Wahl der Anregungswellenlänge einen wesentlichen Einfluss auf die nutzbare Sensorantwort besitzt. Die erhaltenen Hysteresewerte liegen überwiegend im niedrigen einstelligen Prozentbereich und bestätigen die grundsätzliche Reversibilität der temperaturabhängigen Lumineszenzantwort. Die positiven Hysteresewerte einzelner Messungen können auf experimentelle Einflüsse während der Heiz- und Kühlzyklen, wie der Verdampfung von Lösungsmittel aus der Polymermatrix, zurückgeführt werden.

Der Vergleich mit den berechneten energetischen Parametern zeigt, dass PLM042 mit einem Energieabstand von 2.108 cm^{-1} zum emittierenden $^4G_{5/2}$-Niveau [25] des Sm^{3+}-Ions den größten Abstand der untersuchten Pyridin/Thiophen-Systeme besitzt. Dieser Trend steht grundsätzlich im Einklang mit den Anforderungen an einen effizienten ligandenzentrierten Energietransfer. Gleichzeitig zeigt PLM016 trotz eines geringeren Energieabstands von 1.921 cm^{-1} eine vergleichbare bzw. höhere Temperatursensitivität. Damit bestätigt auch diese Ligandenklasse, dass der berechnete Triplettenergieabstand eine wichtige Voraussetzung für die Sensibilisierung des Sm^{3+}-Ions darstellen kann [21,22], die resultierende Temperatursensitivität jedoch durch weitere Faktoren beeinflusst werden kann [63].

4.4.2.2.1 Einfluss der Polymermatrix

Anschließend wurde der Einfluss verschiedener Polymerumgebungen auf das Lumineszenzverhalten untersucht. Hierzu wurden die Komplexe PLM042 und PLM016 in PUR, PMMA und Poly(4-tert-butylstyrol) verglichen. Außerdem wurde mit dem Komplex PLM044 die Reproduzierbarkeit der Komplexsynthese von PLM042 überprüft.

Tabelle 11: Temperaturabhängige Lumineszenzeigenschaften von PLM016, PLM042 und PLM044 in unterschiedlichen Polymermatrizen

Probe	Matrix	Anregung	λ_{max} [nm]	$I(10°C)$ [cps]	Hysterese (10 °C)	S_T(30 °C) [%/K]
PLM016	Poly4TBS	365 nm	647,327	5.409	- 6,5 %	2,10
PLM016	Poly4TBS	405 nm	647,327	3.129	-5,3 %	2,46
PLM042	PMMA	365 nm	647,041	9.144	-1,6 %	1,19
PLM042	PMMA	405 nm	645,896	9.092	-	0,92
PLM042	Poly4TBS	365 nm	647,041	10.867	+3,3 %	1,52
PLM042	Poly4TBS	405 nm	645,896	9.445	-1,5 %	1,30
PLM044	PMMA	365 nm	645,896	11.936	-4,6 %	1,13
PLM044	PMMA	405 nm	645,896	14.417	+0,9 %	0,93
PLM044	Poly4TBS	365 nm	645,896	12.666	-2,9 %	1,36
PLM044	Poly4TBS	405 nm	645,896	12.367	-0,7 %	1,11

Die Ergebnisse zeigen, dass die Polymermatrix einen deutlichen Einfluss auf die temperaturabhängigen Lumineszenzeigenschaften der Sm(III)-Komplexe ausübt. Für den Komplex PLM042 wurden in allen untersuchten Matrizen vergleichbare temperaturabhängige Emissionsverläufe beobachtet, wobei sich jedoch Unterschiede in der resultierenden Temperatursensitivität ergeben. Während in PUR Sensitivitäten von 1,08 %/K bei 365 nm und 1,19 %/K bei 405 nm erhalten wurden, zeigt die Einbettung in Poly4TBS mit 1,52 %/K (365 nm) beziehungsweise 1,30 %/K (405 nm) eine erhöhte Temperaturantwort. Im Vergleich dazu weist die PMMA-Matrix insbesondere bei einer Anregung von 405 nm mit 0,92 %/K eine geringere Sensitivität auf. Die Ergebnisse verdeutlichen somit, dass neben der intrinsischen Struktur des Sm(III)-Komplexes auch die Polymerumgebung die Effizienz der temperaturabhängigen Lumineszenzmodulation beeinflusst.

Der Einfluss der Polymermatrix auf die Lumineszenzeigenschaften von Lanthanidkomplexen ist grundsätzlich bekannt. Die lokale Umgebung des Komplexes kann beispielsweise über Unterschiede in der molekularen Beweglichkeit, der Wechselwirkung zwischen Komplex und Polymer sowie der Effizienz nichtstrahlender Relaxationsprozesse die beobachtete Emissionsantwort beeinflussen. Hebbink et al. beschrieben bereits, dass die Einbettung von Lanthanidkomplexen in Polymermatrizen die photophysikalischen Eigenschaften der Materialien beeinflussen kann, wobei insbesondere die Kontrolle nichtstrahlender Prozesse einen wichtigen Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften ausübt [66]. Der Vergleich zwischen den Polymersystemen für PLM042 ist in Abbildung 39 dargestellt:

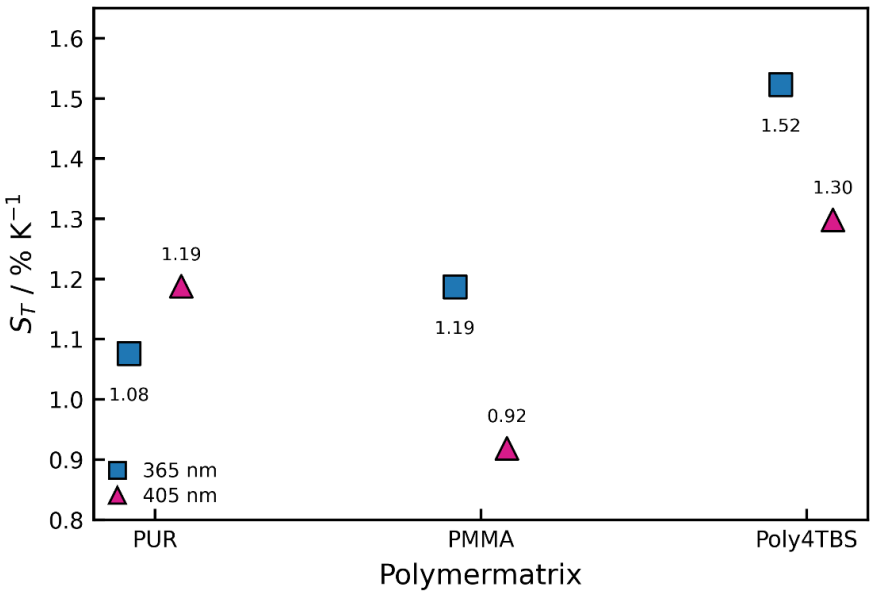


Abbildung 39: Vergleich der lokalen Temperatursensitivität S_T des Sm(III)-Komplexes PLM042 in unterschiedlichen Polymermatrizen. Die Sensitivitäten wurden für die Anregungswellenlängen 365 nm (Quadrate) und 405 nm (Dreiecke) bestimmt.

Zur Überprüfung, ob die beobachteten Matrixeffekte auf die Komplexstruktur oder auf experimentelle Schwankungen zurückzuführen sind, wurde der strukturell gleiche und nachsynthetisierte Komplex PLM044 als Replikat von PLM042 untersucht.

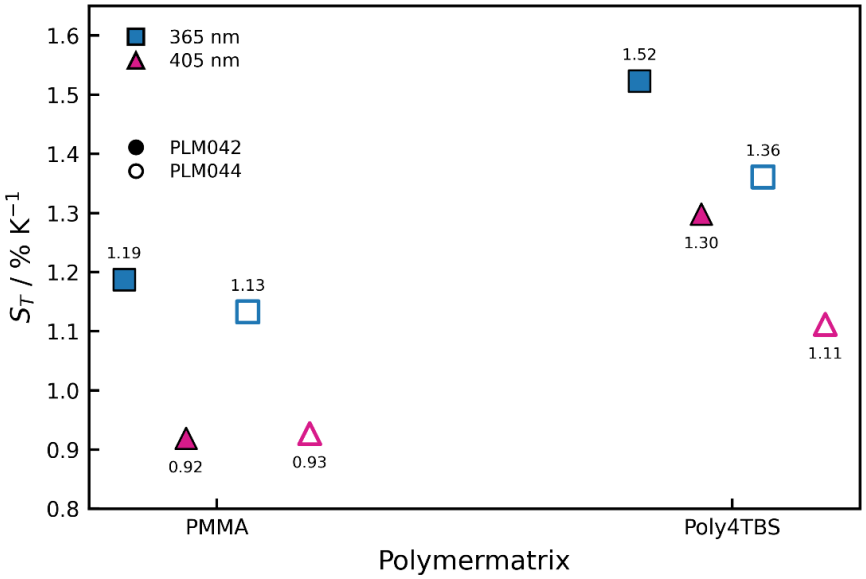


Abbildung 40: Vergleich der lokalen Temperatursensitivitäten S_T der Sm(III)-Komplexe PLM042 und PLM044 in den Polymermatrizen PMMA und Poly4TBS. Die untersuchten Anregungswellenlängen sind durch Quadrate (365 nm) und Dreiecke (405 nm) dargestellt. Die gefüllten Symbole entsprechen PLM042, die offenen Symbole PLM044.

Die zwischen PLM042 und PLM044 beobachteten Unterschiede verdeutlichen die experimentelle Variabilität polymerbasierter Lumineszenzsensoren. Obwohl beide Komplexe eine identische Ligandenstruktur besitzen und nach derselben Synthese synthetisiert wurden, treten Unterschiede in den absoluten Temperatursensitivitäten nach gleicher Messmethodik auf. Für beide Systeme zeigt sich allerdings ein ähnlicher qualitativer Trend mit einer höheren Sensitivität in der Poly4TBS-Matrix gegenüber PMMA. Die Abweichungen können unter anderem durch geringe Unterschiede in der Probenpräparation, der Schichtmorphologie sowie der lokalen Verteilung des Komplexes innerhalb der Polymermatrix entstehen. Insbesondere bei dünnen Sensorschichten können bereits geringe Variationen der Komplexkonzentration oder der Matrixstruktur die beobachteten Lumineszeneigenschaften folglich beeinflussen.

Für die Untersuchung des Einflusses der Sauerstoffverfügbarkeit auf die Lumineszenzeigenschaften wurden zusätzliche Druckmessungen an den Proben PLM044 in PMMA und Poly-4-TBS durchgeführt. Dazu wurden die Emissionsmessungen bei Atmosphärendruck sowie unter reduziertem Druck (90 kPa, 50 kPa und 10 kPa) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Emissionsintensität nahezu unverändert bleibt. Die Übersichtsgrafik ist im Anhang unter Kapitel 8.5 beigefügt.

4.4.2.3 Versuchsreihe Phenyl/Pyridin

Aufbauend auf den zuvor untersuchten Pyridin/Pyridin- und Pyridin/Thiophen-Systemen wurde anschließend der Einfluss eines Phenylrings im β-Diketon-Liganden untersucht. Die untersuchten Komplexe unterscheiden sich hierbei durch die Substitutionsposition der Pyridin-Einheit beziehungsweise in der elektronischen Modifikation des Phenylrings.

Auch hier zeigen fast alle der untersuchten Komplexe die charakteristische Sm^{3+}-Emission mit dem dominierenden Übergang bei etwa 644 nm. Die Unterschiede treten in der absoluten Emissionsintensität sowie bei der Temperatursensitivität auf. Die Probe PLM023 (2-Pyridin/Phenyl) zeigte keine detektierbare Sm-Emission und konnte deshalb in Hinsicht auf Temperatursensitivität nicht weiter untersucht werden. Aufgrund der ausgeprägten Lumineszenzintensität wurde der Komplex PLM013 (3-Pyridin/Phenyl) exemplarisch für die detaillierte Darstellung der temperaturabhängigen Emissionseigenschaften ausgewählt. Die Probe PLM039 unterscheidet sich nur in der elektronischen Modifikation des Phenylrings:

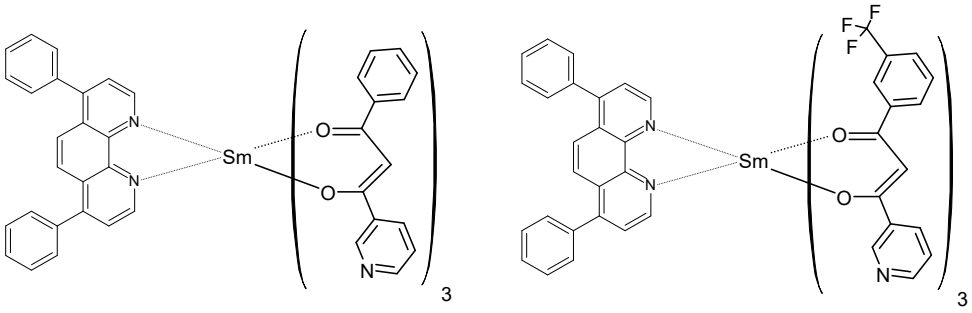


Abbildung 41: Strukturformel PLM013 (links) und PLM039 (rechts)

Abbildung 42 zeigt exemplarisch das temperaturabhängige Emissionsverhalten des Komplexes PLM013 unter 365 nm Anregung in PUR:

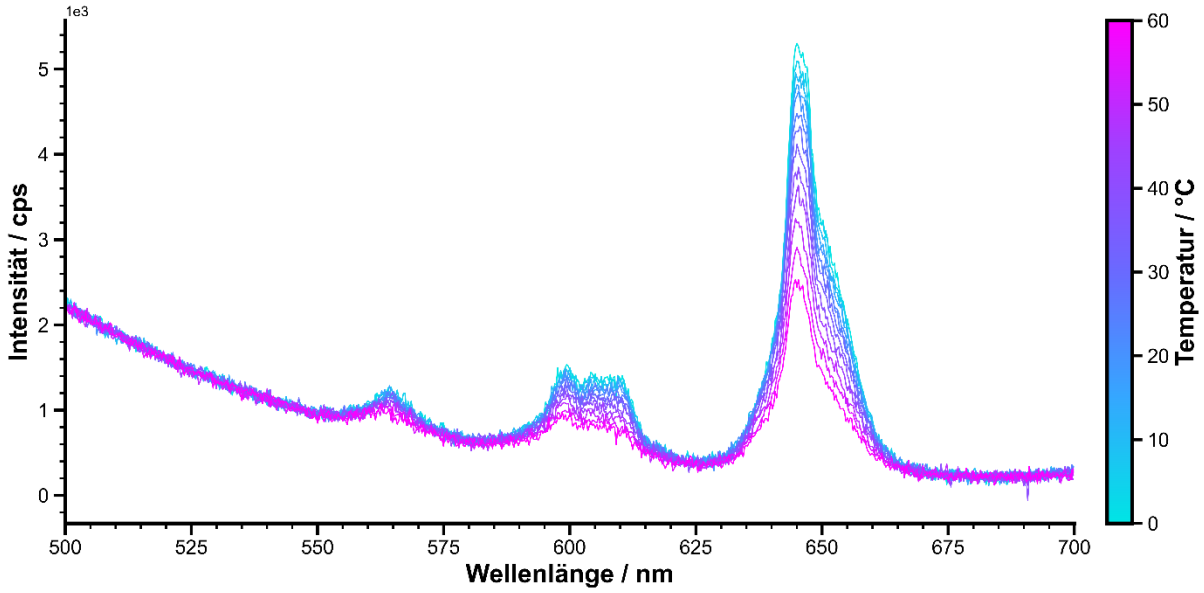


Abbildung 42: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM013 in PUR im Temperaturbereich von 0–60 °C unter Anregung bei 365 nm.

Mit steigender Temperatur ist eine kontinuierliche Abnahme der charakteristischen Sm^{3+}-Emission zu beobachten, während die spektrale Lage des dominierenden Übergangs bei etwa 645 nm nahezu unverändert bleibt. Die zugehörige Sensorkennlinie zeigt einen annähernd linearen Intensitätsabfall innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs mit einem Bestimmtheitsmaß (R^2) von 0,9679 der linearen Regression.

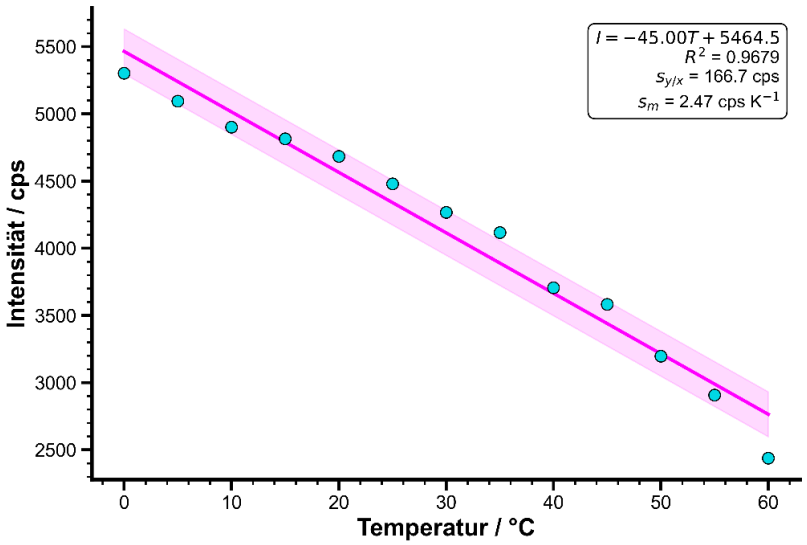


Abbildung 43: Lokale Sensorkennlinie des Sm(III)-Komplexes PLM013 in PUR unter 365 nm Anregung im Temperaturbereich von 0–60 °C. Die Emissionsintensität des dominierenden Sm^{3+}-Übergangs wurde in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen und mittels linearer Regression ausgewertet.

Die temperaturabhängigen Lumineszenzeigenschaften der untersuchten Phenyl/Pyridin-Komplexe sowie die berechneten energetischen Parameter der entsprechenden β-Diketon-Liganden sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Temperaturabhängige Lumineszenzeigenschaften der Sm(III)-Komplexe der Phenyl/Pyridin-Reihe sowie berechnete energetische Parameter der entsprechenden β-Diketon-Liganden.

Probe in PUR	Anregung	λ_{max} [nm]	I(10°C) [cps]	S_T (30 °C) [%/K]	Hysterese (10 °C)	ΔE zu Sm^{3+} [cm^{-1}]
PLM013	365 nm	645,896	4.702	1,35	-7,38 %	2.024
PLM013	405 nm	645,037	4.314	1,75	-2,55 %	2.024
PLM019	365 nm	645,324	1.618	1,87	-10,14 %	1.726
PLM039	365 nm	645,037	5.526	1,89	-8,32 %	2.036
PLM039	405 nm	644,464	4.233	2,01	+4,23 %	2.036

Die Phenyl/Pyridin-Komplexe zeigen ebenfalls die charakteristische Sm^{3+}-Emission im Bereich um 645 nm. Innerhalb der Ligandenklasse zeigt sich auch hier eine Abhängigkeit der berechneten Triplettenergien von der Position des Pyridylrings. Analog zu den zuvor untersuchten Systemen weisen die 3-Pyridyl-substituierten Liganden die höchsten Triplettenergien und damit die größten Energieabstände zum emittierenden $^4G_{5/2}$-Niveau des Sm^{3+}-Ions auf. Die Einführung einer CF_3-Substitution am Phenylring führt hingegen nur zu einer geringfügigen Änderung der berechneten Energieparameter, was durch die nahezu identischen T_1-Energien von PLM039 und PLM013 bestätigt wird.

Die experimentell bestimmten Lumineszenzeigenschaften der Systeme decken sich teilweise mit den Erwartungen aus den berechneten Triplettenergien. Bezüglich der Emissionsintensität zeigt sich ein Zusammenhang zwischen der berechneten T_1-Energie und dem energetischen Abstand zum Sm^{3+}-Ions [$^4G_{5/2}$-Niveau]. Die Systeme mit den höchsten ΔE-Werten zeigen die höchste Intensität unter 365 nm bzw. 405 nm Anregung. Die Temperatursensitivität folgt dem Trend im direkten Vergleich der Komplexe PLM013 und PLM019. Eine Erhöhung von ΔE führt zu einer Verringerung der Temperatursensitivität. Der Komplex PLM039 mit dem CF_3-modifizeirtem Phenylring zeigt jedoch trotz hohem ΔE eine vergleichsweise hohe Temperatursensitivität von 1,89 %/K unter 365 nm Anregung bzw. 2,01 %/K unter 405 nm Anregung. Dies verdeutlicht erneut, dass die Temperaturantwort eines Sm(III)-Lumineszenzthermometers nicht ausschließlich durch die absolute Emissionsintensität des Ausgangssignals bestimmt wird, sondern aus dem komplexen Zusammenspiel verschiedener photophysikalischer Prozesse wie Energietransfer, strahlender und nichtstrahlender Relaxation sowie ligandenspezifischer elektronischer Wechselwirkungen resultiert [63].

4.4.2.4 Einfluss elektronenarmer Heteroaromaten auf Ligandensynthese und Lumineszenzeigenschaften der Sm(III)-Komplexe

Die Darstellung der Pyrimidin- und Pyrazin-substituierten β-Diketonliganden erwies sich im Vergleich zu den Pyridin- und Thiophen-Systemen als deutlich anspruchsvoller. Insbesondere die Synthese und Isolierung der gewünschten Produkte war erschwert, sodass nur wenige der entsprechenden Sm(III)-Komplexe erfolgreich synthetisiert werden konnten. Außerdem enthielt nur eine Verbindung ausreichende Lumineszenzintensität für eine detaillierte Untersuchung. Folgende zwei Komplexe wurden synthetisiert:

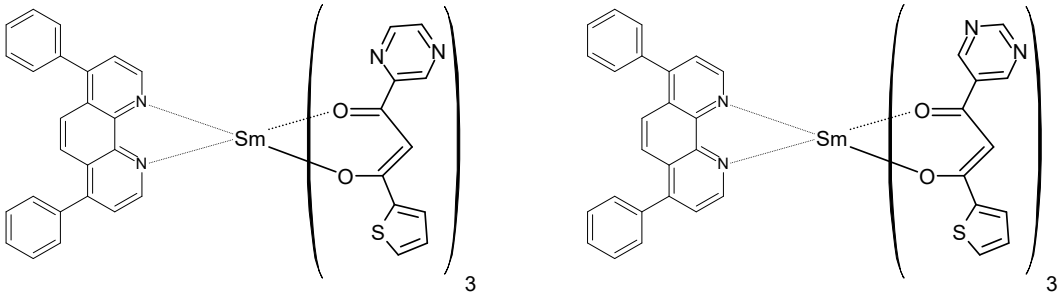


Abbildung 44: Strukturformel PLM041 (links; Pyrazin-System) und PLM022 (rechts, Pyrimidin-System)

Das Pyrimidin/2-Thiophen (PLM022) zeigte unter 365 nm Anregung ausreichende Intensität, um vermessen werden zu können und wird im Folgenden in Abbildung 45 dargestellt:

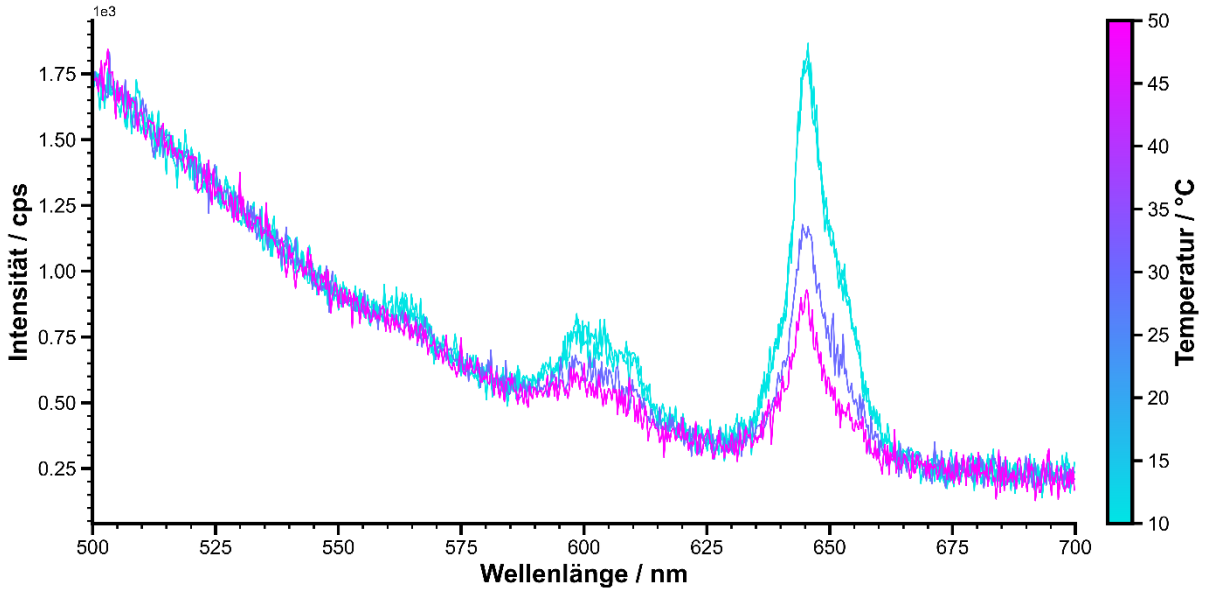


Abbildung 45: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM022 in PUR im Temperaturbereich von 10, 30 und 50 °C (sowie Hysterese bei 10 °C) unter Anregung bei 365 nm.

Tabelle 13: Temperaturabhängige Lumineszenzeigenschaften des Sm(III)-Komplexes PLM022 [Pyrimidin/2-Thiophen] sowie berechnete energetische Parameter.

Probe in PUR	Anregung	λ_{max} [nm]	I(10°C) [cps]	S_T (30 °C) [%/K]	Hysterese (10 °C)	ΔE zu Sm^{3+} [cm^{-1}]
PLM022	365 nm	645,61	1.866	1,72	-3,70 %	1.804

Die Problematiken während der Synthese lassen sich durch die veränderten elektronischen Eigenschaften der Diazine erklären. Pyrimidin und Pyrazin besitzen gegenüber Pyridin ein zusätzliches Ringstickstoffatom, wodurch die Elektronendichte des aromatischen π-Systems reduziert wird. Dieser Effekt resultiert sowohl aus dem induktiven Elektronenentzug der Stickstoffatome (−I-Effekt) als auch aus der mesomeren Wechselwirkung mit dem aromatischen π-System (−M-Effekt). Dadurch werden die elektronischen Eigenschaften der heteroaromatischen Substituenten und des daran gekoppelten β-Diketon-Systems verändert. Für β-Dicarbonylverbindungen wurde gezeigt, dass die Reaktivität nicht ausschließlich durch die Acidität des α-Protons bestimmt wird, sondern wesentlich durch die relative Stabilisierung der Keto-, Enol- und Enolat-Spezies beeinflusst wird. Sandler et al. beschrieben, dass elektronische Substituenteneffekte die Enolisierung und die Stabilisierung der entsprechenden Tautomere über induktive sowie resonanzbedingte Effekte beeinflussen können [67]. Übertragen auf die vorliegenden Kreuz-Claisen-Kondensationen bedeutet dies, dass die Diazineinheiten zwar prinzipiell eine erhöhte Acidität der α-Protonen ermöglichen können, die resultierende Enolat-Spezies jedoch gleichzeitig stärker stabilisiert wird. Eine erhöhte Stabilisierung des Enolats führt dabei nicht zwangsläufig zu einer höheren Reaktivität, da für die C-C-Verknüpfung mit dem Ester eine ausreichend hohe Nukleophilie erforderlich ist. In einigen Versuchsreihen mit einer Kombination aus Pyridin/Pyrazin bzw. Pyrimidin und Phenyl/Pyrazin konnte nicht genügend Material isoliert werden, trotz Veränderungen in den Synthesebedingungen (z.B. Temperatursenkung).

Zusätzlich weisen Pyrimidin- und Pyrazinliganden aufgrund der zusätzlichen Stickstoffatome veränderte Donoreigenschaften auf. Diazine unterscheiden sich von Pyridin insbesondere durch ihre erhöhte Elektronenarmut und zusätzliche Koordinationsmöglichkeiten, wodurch sich ihre Wechselwirkungen mit Lewis-Säuren und Metallzentren verändern können. Nechaev et al. zeigen, dass bereits der Austausch eines Pyridinrings gegen Diazineinheiten die elektronischen Eigenschaften und die Koordinationscharakteristik solcher Ligandensysteme deutlich beeinflusst [68]. Für die vorliegenden Sm(III)-Komplexe kann daher angenommen werden, dass die zusätzlichen Stickstoffatome neben der elektronischen Beeinflussung des β-Diketon-Rückgrats auch die Koordinationsumgebung des Metallzentrums beeinflussen können.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen diese Zusammenhänge deutlich. Obwohl PLM022 mit einer berechneten Triplettenergie von 19.604 cm^{-1} und einem Energieabstand von 1.804 cm^{-1} zum emittierenden $^4G_{5/2}$-Niveau grundsätzlich einen geeigneten Energiebereich für den ligandenzentrierten Energietransfer aufweist, wurde lediglich eine vergleichsweise geringe Lumineszenzintensität beobachtet. Dies verdeutlicht, dass eine geeignete energetische Lage des Ligandentriplettzustands allein keine ausreichende Voraussetzung für eine effiziente Sensibilisierung darstellt.

Eine eindeutige Zuordnung der verminderten Eigenschaften zu einer einzelnen Ursache ist aufgrund fehlender weiterführender Strukturaufklärung, beispielsweise durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie oder Elementaranalyse, nicht möglich. Die beobachteten Syntheseprobleme und photophysikalischen Eigenschaften können jedoch durch die veränderte elektronische Charakteristik der Diazineinheiten plausibel erklärt werden. Aufgrund dieser Schwierigkeiten werden die TSP-Systeme solcher Verbindungen im Rahmen dieser Arbeit nicht weiterverfolgt.

4.5 Zusammenhang zwischen Ligandenstruktur, Triplettenergie und Sensoreigenschaften

Die vorherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass sowohl die strukturelle Variation der β-Diketon-Liganden als auch die Wahl der Polymermatrix einen deutlichen Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften der Sm(III)-Komplexe besitzen. Während die experimentellen Ergebnisse eine Variation der absoluten Emissionsintensität sowie der Temperatursensitivität zeigen, ermöglichen die quantenchemischen Berechnungen eine Einordnung und potenzielle Vorhersage dieser Unterschiede über die energetische Lage des ligandenzentrierten Triplettzustands. Im Folgenden wird daher der Zusammenhang zwischen Ligandenstruktur, Triplettenergie und resultierenden Sensoreigenschaften systematisch untersucht.

4.5.1 Zusammenhang zwischen T_1-Energie und Lumineszenzintensität

Zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der energetischen Lage des ligandenzentrierten Triplettzustands und der experimentell beobachteten Lumineszenzintensität wurden die relativen Emissionsintensitäten I_{rel} der untersuchten Sm(III)-Komplexe gegen den berechneten Energieabstand ΔE = [T_1 - $^4G_{5/2}$] aufgetragen. Der in Abbildung 46 dargestellte Übersichtsplot zeigt, dass innerhalb des untersuchten Energiebereichs von etwa 1.600 bis 2.100 cm^{-1} eine tendenziell positive Korrelation zwischen ΔE und der relativen Lumineszenzintensität besteht. Komplexe mit größeren Energieabständen, wie PLM042 (ΔE = 2.108 cm^{-1}), PLM003 (ΔE = 2.067 cm^{-1}) und PLM039 (ΔE = 2.036 cm^{-1}), zeigen die höchsten relativen Emissionsintensitäten, während Systeme mit kleineren Energieabständen, wie PLM017 (ΔE = 1.611 cm^{-1}) und PLM019 (ΔE = 1.726 cm^{-1}), deutlich schwächer emittieren.

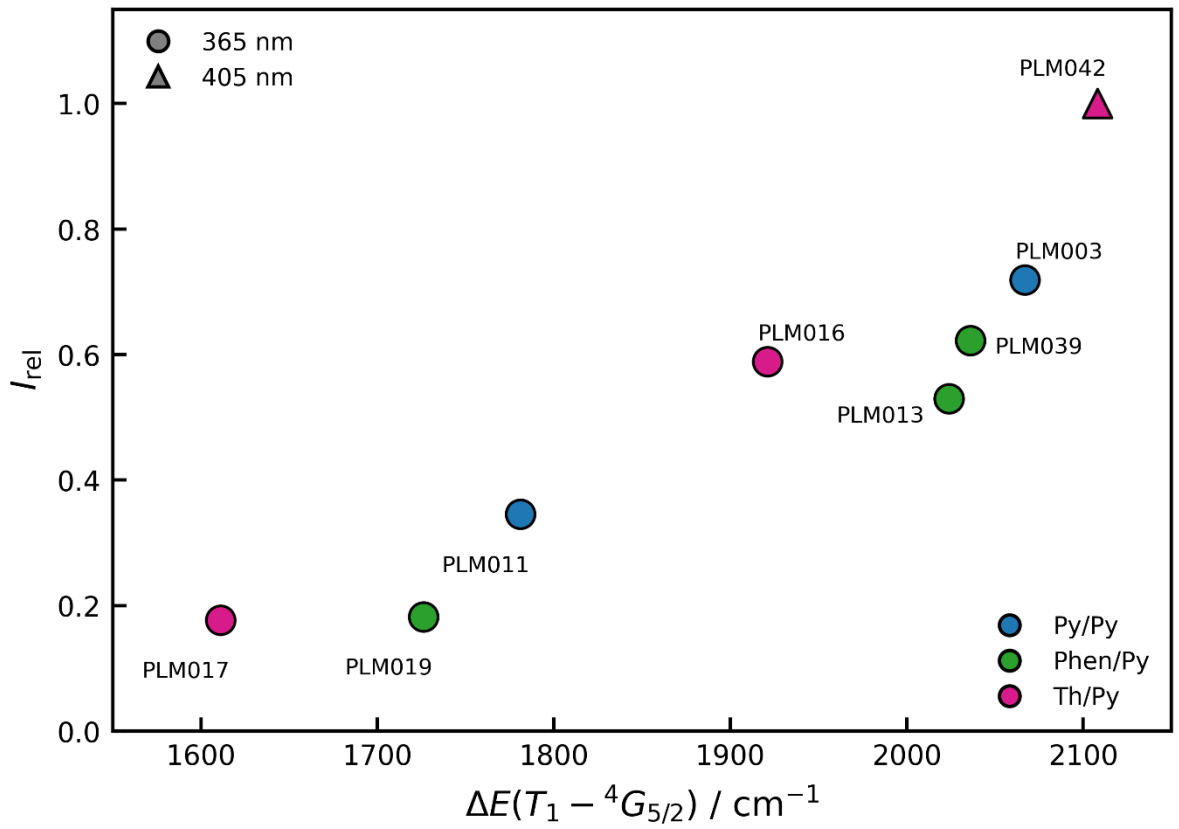


Abbildung 46: Zusammenhang zwischen dem berechneten Energieabstand ΔE = [T_1 - $^4G_{5/2}$] und der relativen Lumineszenzintensität I_{rel} ausgewählter Sm(III)-Komplexe in PUR. Kreise kennzeichnen Messungen bei 365 nm Anregung, Dreiecke Messungen bei 405 nm Anregung. Die Farben unterscheiden die untersuchten Ligandenklassen Pyridin/Pyridin (blau), Phenyl/Pyridin (grün) und Thiophen/Pyridin (magenta).

Dieser Zusammenhang spricht dafür, dass ein größerer positiver Energieabstand zwischen dem ligandenzentrierten Triplettzustand und dem emittierenden $^4G_{5/2}$-Niveaus des Sm^{3+}-Ions die Sensibilisierung des Metallzentrums begünstigt. Ein hinreichend großer Energieabstand kann thermisch aktivierte Rücktransferprozesse vom Sm^{3+}-Ion zum Liganden energetisch erschweren und dadurch die Wahrscheinlichkeit strahlender Emission erhöhen [19,20]. Die in Abbildung 46 beobachtete Zunahme von I_{rel} mit wachsendem ΔE steht somit im Einklang mit der Annahme, dass die energetische Lage des Ligandentriplettzustands eine zentrale Voraussetzung für eine effiziente Antennenwirkung darstellt [21,22].

Dennoch zeigt der Plot keine streng lineare Beziehung, sondern mehr eine Art qualitativen, übergeordneten Trend. So liegen beispielsweise PLM013 und PLM039 trotz ähnlicher Energieabstände bei unterschiedlichen relativen Intensitäten. Dies verdeutlicht, dass die Triplettenergie beziehungsweise der Energieabstand zum Sm^{3+}-Niveau zwar einen wesentlichen Einfluss auf die Sensibilisierung besitzt, jedoch nicht als alleiniger Wert für die tatsächlich beobachtete Lumineszenzintensität angesehen werden sollte.

Insgesamt zeigt der Übersichtsplot somit, dass größere ΔE-Werte innerhalb der hier untersuchten Sm(III)-Komplexe mit einer höheren Lumineszenzintensität in Korrelation

stehen. Während der Energieabstand damit als wichtiger Parameter für die Intensitätsoptimierung erscheint, bleibt zu untersuchen, ob derselbe Trend auch für die temperaturabhängigen Sensoreigenschaften, der Temperatursensitivität, gilt. Im folgenden Abschnitt wird daher der Zusammenhang zwischen ΔE = [T_1 - $^4G_{5/2}$] und der Temperatursensitivität S_T betrachtet.

4.5.2 Zusammenhang T_1-Energie und Temperatursensitivität

Zur weiterführenden Bewertung der Eignung der untersuchten Sm(III)-Komplexe als Temperaturindikatoren wurde der Zusammenhang zwischen dem berechneten Energieabstand des ligandenzentrierten Triplettzustands zum emittierenden $^4G_{5/2}$-Niveau des Sm^{3+}-Ions und der experimentell bestimmten Temperatursensitivität S_T untersucht (Abbildung 47). Während ein größerer Energieabstand grundsätzlich eine effiziente Sensibilisierung des Metallzentrums begünstigen kann, ist für die Anwendung als Lumineszenzsensor nicht ausschließlich die Emissionsintensität entscheidend, sondern auch die temperaturabhängige Änderung der Emission, die sogenannte Temperatursensitivität S_T.

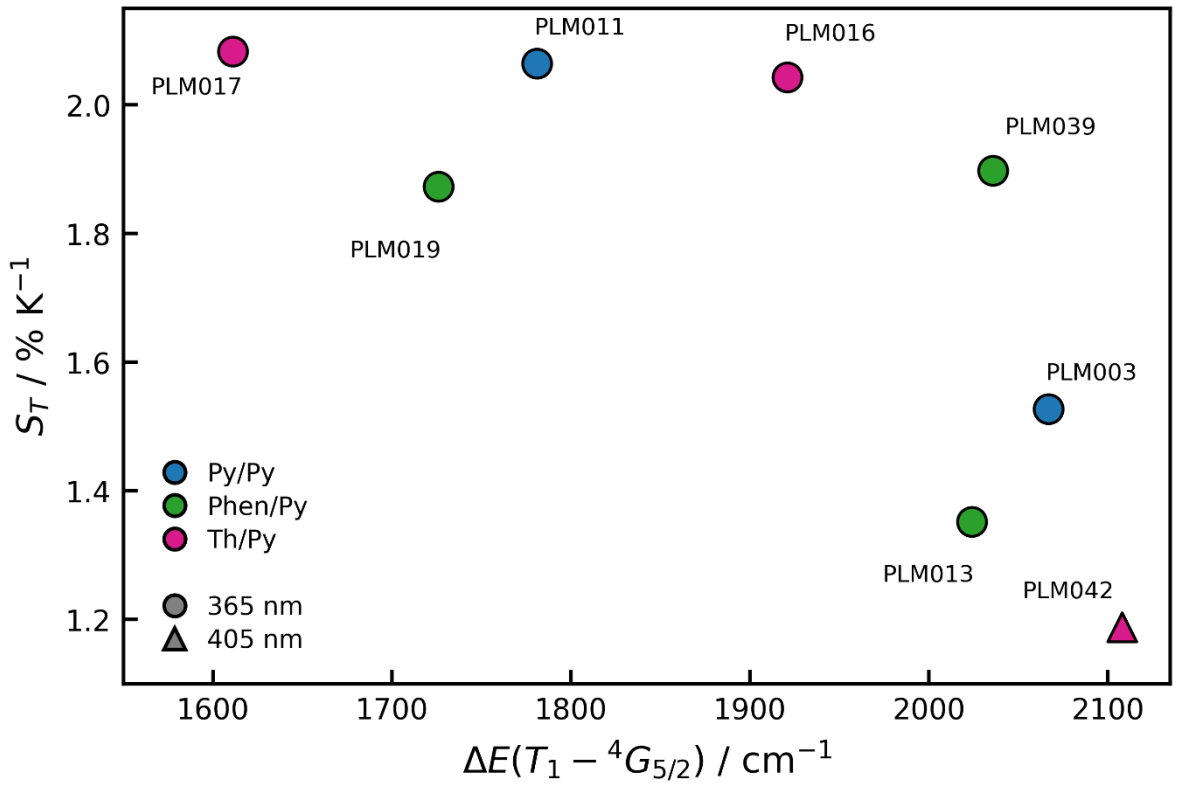


Abbildung 47: Zusammenhang zwischen der experimentell bestimmten Temperatursensitivität S_T der untersuchten Sm(III)-Komplexe und dem berechneten Energieabstand ΔE = [T_1 - $^4G_{5/2}$] zwischen dem ligandenzentrierten Triplettzustand und dem emittierenden Sm^{3+}-Niveau. Die Datenpunkte sind nach den untersuchten Ligandenklassen Pyridin/Pyridin (blau), Phenyl/Pyridin (grün) und Thiophen/Pyridin (magenta) sowie nach der verwendeten Anregungswellenlänge (Kreis: 365 nm, Dreieck: 405 nm) differenziert dargestellt.

Die experimentellen Ergebnisse der Temperatursensitivität zeigen, dass es zwischen der Optimierung der Lumineszenzintensität und der Temperatursensitivität einen

entgegengesetzten Trend gibt. Insgesamt deutet sich innerhalb des untersuchten Datensatzes eine abnehmende Temperatursensitivität bei zunehmendem Energieabstand an. Aufgrund der deutlichen Abweichungen einzelner Systeme liegt jedoch weder eine lineare noch eine eindeutig monotone Abhängigkeit vor. Die Analyse des Zusammenhangs zwischen dem Triplettniveau des Liganden und der Temperatursensitivität zeigt im Gegensatz zur Lumineszenzintensität somit keine einfache näherungsweise Abhängigkeit. Dies ist erwartungsgemäß, da die Sensitivität nicht ausschließlich durch die Effizienz des ligandenzentrierten Energietransfers bestimmt wird, sondern durch das Gleichgewicht verschiedener strahlender und nichtstrahlender Relaxationsprozesse.

Somit existiert kein universell optimales Energieniveau, sondern ein ligandenspezifischer Bereich, in dem Energietransfer und Verlustprozesse ausbalanciert sind. Für β-Diketonat-Komplexe wurde gezeigt, dass insbesondere der Energietransfer zwischen Liganden und Metallzentrum sowie mögliche Rückenergietransferprozesse die resultierende Lumineszenzeffizienz bestimmen. Carlotto et al. beschreiben anhand theoretischer Untersuchungen an Eu^{3+}-β-Diketonaten, dass neben der Triplettenergie auch die energetische Barriere für Rücktransferprozesse und die jeweiligen Transfergeschwindigkeiten berücksichtigt werden müssen, um Lumineszenzeigenschaften vollständig zu verstehen [20].

Ein geringer Energieabstand zwischen Ligandentriplettzustand und Sm^{3+}-Niveau kann dabei die Wahrscheinlichkeit eines thermisch aktivierten Rückenergietransfers erhöhen:

$$\mathrm{Sm}^{3+*} + \mathrm{L} \rightarrow \mathrm{Sm}^{3+} + \mathrm{L}^{*}$$

Dieser Prozess stellt somit einen konkurrierenden Deaktivierungspfad dar und kann zu einer temperaturabhängigen Verringerung der Sm(III)-Emission führen. Gleichzeitig reduziert ein zu starker Rücktransfer jedoch die Gesamteffizienz der Sensibilisierung. Umgekehrt kann ein großer Energieabstand den angeregten Sm(III)-Zustand stabilisieren und Rücktransferprozesse unterdrücken, wodurch hohe Lumineszenzintensitäten ermöglicht werden. Die Temperatursensitivität der Emission kann jedoch dadurch wiederum abgeschwächt werden.

Die Ursache hierfür liegt in der Konkurrenz zwischen strahlenden und nichtstrahlenden Relaxationsprozessen, welche gemäß folgender Näherung beschrieben werden:

$$I(T) \propto \frac{k_r}{k_r + k_{nr}(T)}$$

wobei k_r die strahlende Zerfallsrate und $k_{nr}(T)$ die temperaturabhängigen nichtstrahlenden Prozesse beschreibt. Die Temperaturabhängigkeit entsteht dabei hauptsächlich durch eine

Zunahme von $k_{nr}(T)$, beispielsweise durch thermisch aktivierte Rücktransferprozesse, Multiphononenrelaxation oder andere nichtstrahlende Deaktivierungspfade [31,32].

Diese scheinbare abgeleitete Balance zwischen hoher Emission und Temperatursensitivität wird auch durch die Untersuchungen von Metlina et al. an Sm(III)-β-Diketonat-Komplexen verdeutlicht. Die Autoren zeigen, dass die Lumineszenzeigenschaften nicht durch einen einzelnen Parameter beschrieben werden können, sondern aus dem Zusammenspiel verschiedener Faktoren wie Energietransfer, nichtstrahlender Relaxation, Schwingungsprozessen, Charge-Transfer-Zuständen und strukturellen Eigenschaften resultieren [63]. Insbesondere zeigen die Ergebnisse, dass strukturelle Modifikationen eines Liganden zwar eine höhere Emissionsintensität liefern kann, allerdings nicht automatisch mit einer guten Temperatursensitivität gerechnet werden können. Diese Messgröße ist durch weitaus mehr Parameter beeinflussbar, wie zum Beispiel der Polymermatrix, was sich in dieser Arbeit auch experimentell bestätigen ließ.

4.5.3 Zusammenfassende Designstrategie und Modellbewertung

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen und berechneten Energien ergibt sich für die Entwicklung eines TSP-Systems ein grundlegender Zielkonflikt. Einerseits ist eine hohe Lumineszenzintensität erforderlich, um ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis und eine zuverlässige Detektion zu ermöglichen. Andererseits muss die Emission ausreichend stark durch temperaturabhängige Prozesse beeinflusst werden, damit eine hohe Sensitivität erreicht wird. Ein vollständig optimierter Energietransfer kann daher zwar zu einer maximalen Emissionsintensität führen, reduziert jedoch möglicherweise gleichzeitig die temperaturabhängige Modulation der Lumineszenz.

Eine kritische Einschränkung des verwendeten Modells besteht darin, dass der berechnete Energieabstand $\Delta E = [T_1 - {}^4G_{5/2}]$ lediglich einen Teil der relevanten photophysikalischen Prozesse beschreibt. Die ORCA-basierten adiabatischen Triplettenergien liefern eine wertvolle qualitative Orientierung hinsichtlich der Sensibilisierungseignung, berücksichtigen jedoch nicht direkt Faktoren wie Übergangswahrscheinlichkeiten, Spin-Bahn-Kopplung, tatsächliche Energietransferraten, Rücktransferraten oder Matrixeinflüsse. Wie von Carlotto et al. gezeigt, ist für eine vollständige Beschreibung der Lumineszenzeigenschaften eine Betrachtung der gesamten Energietransferkinetik erforderlich [20].

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass die Triplettenergie ein wichtiger Designparameter für Sm(III)-basierte Temperaturindikatoren ist, jedoch nicht als alleiniger Parameter der Sensorleistung betrachtet werden kann. Die optimale Sensoreigenschaft ergibt sich somit aus einer Balance zwischen effizientem Antenneneffekt, ausreichender Emissionsintensität und temperaturabhängigen nichtstrahlenden Relaxationsprozessen.

4.6 Temperaturabhängige Lumineszenzlebensdauer (Lifetime) der Sm(III)-TSPs

Für die Anwendung als schnelle Temperaturmesstechnik ist neben der Temperaturabhängigkeit der Lifetime insbesondere die Größenordnung der Lifetime entscheidend [2]. Während häufig eingesetzte Eu(III)-basierte Lumineszenzsensoren typischerweise Lebensdauern im Bereich einiger hundert Mikrosekunden aufweisen [3], zeigt Sm(III) charakteristisch deutlich kürzere Abklingzeiten im Bereich weniger zehn Mikrosekunden [17]. Diese kurzen Lebensdauern ermöglichen potenziell höhere Messraten und damit eine verbesserte zeitliche und räumliche Auflösung bei der Anwendung als TSP [2].

Im Folgenden wird daher die temperaturabhängige Lumineszenzlebensdauer ausgewählter Sm(III)-basierter Sensorsysteme untersucht und hinsichtlich ihrer Eignung für eine lebensdauerbasierte Temperaturdetektion bewertet.

4.6.1 Bestimmung der Lumineszenzlebensdauer mittels RLD und Abklingkurve

Die *Rapid-Lifetime-Determination-Methode (RLD)* ist eine zeitsparende Methode zur Bestimmung der Lifetime von Proben. Nach der Anregung der Probe wird die Lumineszenzemission zu zwei definierten Zeitpunkten t_1 und t_2 für eine identische Integrationsdauer Δt aufgenommen. Unter der Annahme eines monoexponentiellen Abklingverhaltens und gleicher Länge der beiden Integrationsfenster kann die Lifetime τ anschließend aus dem Verhältnis der beiden integrierten Intensitäten nach folgender Formel berechnet werden [69]:

$$\tau = \frac{-\Delta t}{\ln\left(\frac{D_1}{D_0}\right)}$$

Dabei beschreibt Δt den zeitlichen Abstand zwischen den beiden Integrationsfenstern, während D_1 und D_0 die innerhalb der jeweiligen Zeitfenster integrierten Lumineszenzintensitäten darstellen [69].

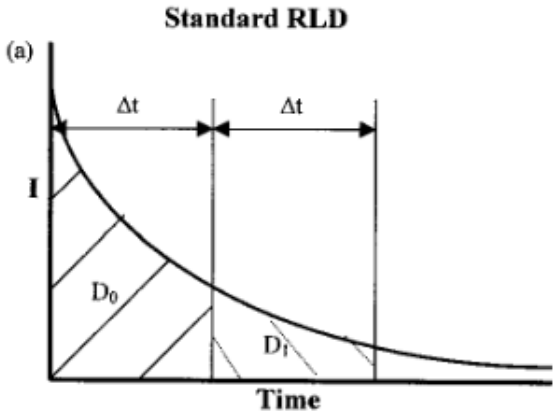


Abbildung 48: Schematische Darstellung der integrierten Fläche eines monoexponentiellen Zerfalls für die Standard RLD-Methode [69]

Zur Validierung der mittels RLD bestimmten effektiven Lifetime wurden ergänzend zeitaufgelöste Abklingkurven (Decay-Kurven) ausgewählter Sensorsysteme aufgenommen und durch Anpassung eines geeigneten mathematischen Modells mittels OriginLab ausgewertet. Die direkte Analyse der Abklingkurve ermöglicht dabei eine unabhängige Bestimmung der Lifetime und hilft bei der Bewertung der Annahme eines überwiegend monoexponentiellen Abklingverhaltens.

Zunächst wurden für ausgewählte Proben Referenzmessungen bei 0 °C durchgeführt, um die aus den vollständigen Abklingkurven erhaltenen Lebensdauern mit den Ergebnissen der RLD-Auswertung zu vergleichen. Auf dieser Grundlage wurden geeignete zeitliche Integrationsfenster für die RLD-Messungen definiert und mögliche systematische Abweichungen zwischen beiden Auswertemethoden untersucht.

Parallel dazu erfolgte die Bestimmung der effektiven Lumineszenzlebensdauer mittels RLD im erweiterten Temperaturbereich von 0–60 °C. Bei dem auf die Intensitätsleistung bezogenen besten TSP (PLM042/44) wurden schließlich vollständige Abklingkurven über den gesamten Temperaturbereich von 0–60 °C aufgenommen. Die RLD-Messungen wurden hierbei zur Validierung und zum Vergleich mit der direkten Abklingkurven-Fitting-Auswertung eingesetzt.

Zur weiteren Bewertung der temperaturabhängigen Lifetime wurden die mittels RLD bestimmten Werte hinsichtlich ihrer absoluten und relativen Temperaturabhängigkeit ausgewertet. Hierzu wurde die Änderung der Lebensdauer über den jeweiligen Temperaturbereich durch näherungsweise lineare Regression bestimmt. Neben der absoluten Änderung der Lebensdauer pro Kelvin wurde zur besseren Vergleichbarkeit auch die relative Lebensdauersensitivität betrachtet. Die absolute Temperaturabhängigkeit der Lifetime beschreibt hier die tatsächliche Änderung der Lebensdauer mit der Temperatur und wird durch die Steigung $d\tau/dT$ angegeben. Sie gibt somit an, um welchen Betrag sich die Lifetime pro Kelvin Temperaturänderung verändert (τ [µs/K]), oder mit anderen Worten, wie viele

Mikrosekunden Lebensdauer pro Grad verloren werden. Da die untersuchten Sm(III)-TSPs unterschiedliche Anfangs-Lifetimes besitzen können, ist für den Vergleich verschiedener Sensorsysteme zusätzlich die relative Temperaturabhängigkeit wichtig. Diese setzt die absolute Änderung der Lebensdauer in Bezug zur Referenzlebensdauer bei 0 °C und beschreibt damit die prozentuale Änderung der Lebensdauer pro Kelvin (τ_0/τ [K^{-1}]), bzw. wie groß die Änderung im Verhältnis zur ursprünglichen Lifetime ist. Während die absolute Änderung die tatsächliche Änderung der Messgröße zeigt, ermöglicht die relative Sensitivität eine bessere Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlichen TSPs. Die erhaltenen Werte sowie die bei 0 °C bestimmten Referenzlebensdauern der untersuchten Sm(III)-TSP-Systeme sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Vergleich der mittels RLD bestimmten effektiven Lumineszenzlebensdauern bei 0 °C sowie der absoluten und relativen Temperaturabhängigkeiten ausgewählter Sm(III)-basierter TSP-Systeme.

Probe	**Steigung τ_0/τ / K^{-1}**	**Steigung τ / µs K^{-1}**	**τ bei 0 °C / µs**
PLM016 in PUR	0,0146	-0,3554	46
PLM044 in PMMA	0,0095	-0,2864	46
PLM039 in PUR	0,0097	-0,3254	52
PLM003 in PUR	0,0060	-0,2271	51
PLM013 in PUR	0,0057	-0,2080	50
Verkürzte Messung			
PLM011 in PUR [n = 3]	0,0076	-0,2167	42

Für die RLD-Auswertung wurden zwei gleich breite, direkt aufeinanderfolgende Integrationsfenster innerhalb des Lumineszenzabfalls verwendet. Die Gatebreite betrug für alle Messungen 20 µs. Für die Mehrzahl der untersuchten Sensorsysteme wurden die beiden Integrationsfenster im Bereich von 20–40 µs und 40–60 µs nach der Anregung positioniert. Bei den Proben PLM003 und PLM044 erfolgte aufgrund der jeweiligen Signalcharakteristik eine Verschiebung der Integrationsfenster auf 30–50 µs beziehungsweise 50–70 µs. Da die RLD-Methode nur zwei definierte Bereiche des Abklingverlaufs berücksichtigt, kann die Wahl der Integrationsfenster einen Einfluss auf die erhaltene effektive Lebensdauer besitzen [69]. Die unterschiedlichen Positionierungen der Gate-Fenster wurden daher bei der Bewertung der Abweichungen zwischen RLD- und Abklingkurven-Fit-Lifetimes berücksichtigt.

Tabelle 15: Vergleich der mittels RLD und Abklingkurven-Fit bestimmten Lumineszenzlebensdauern bei 0 °C sowie deren relativen Abweichungen

Probe	τ_{RLD} bei 0 °C / µs	$\tau_{Decay-Fit}$ bei 0 °C / µs	Abweichung / %
PLM016 in PUR	46	48	4,2
PLM044 in PMMA	46	42	9,5
PLM039 in PUR	52	47	10,6
PLM003 in PUR	51	47	8,5
PLM013 in PUR	50	46	8,7
PLM011 in PUR [n = 3]	42	38	10,5

Aus Tabelle 15 zeigt sich, dass der Mittelwert der Abweichungen zwischen den Methoden bei ungefähr 8,7 % liegt. Nach der Validierung der RLD-Methode wurden die temperaturabhängigen Änderungen der effektiven Lumineszenzlebensdauer der untersuchten Sm(III)-TSP-Systeme weiter untersucht. Hierzu wurden die TSP-Systeme über den Temperaturbereich von 0–60 °C untersucht und die erhaltenen Lifetime-Werte durch lineare Regression statistisch ausgewertet. Die entsprechenden Temperaturverläufe der Lebensdauer für zwei ausgewählte TSP-Systeme sind in Abbildung 49 dargestellt. Die restlichen Grafiken sind im Anhang beigefügt.

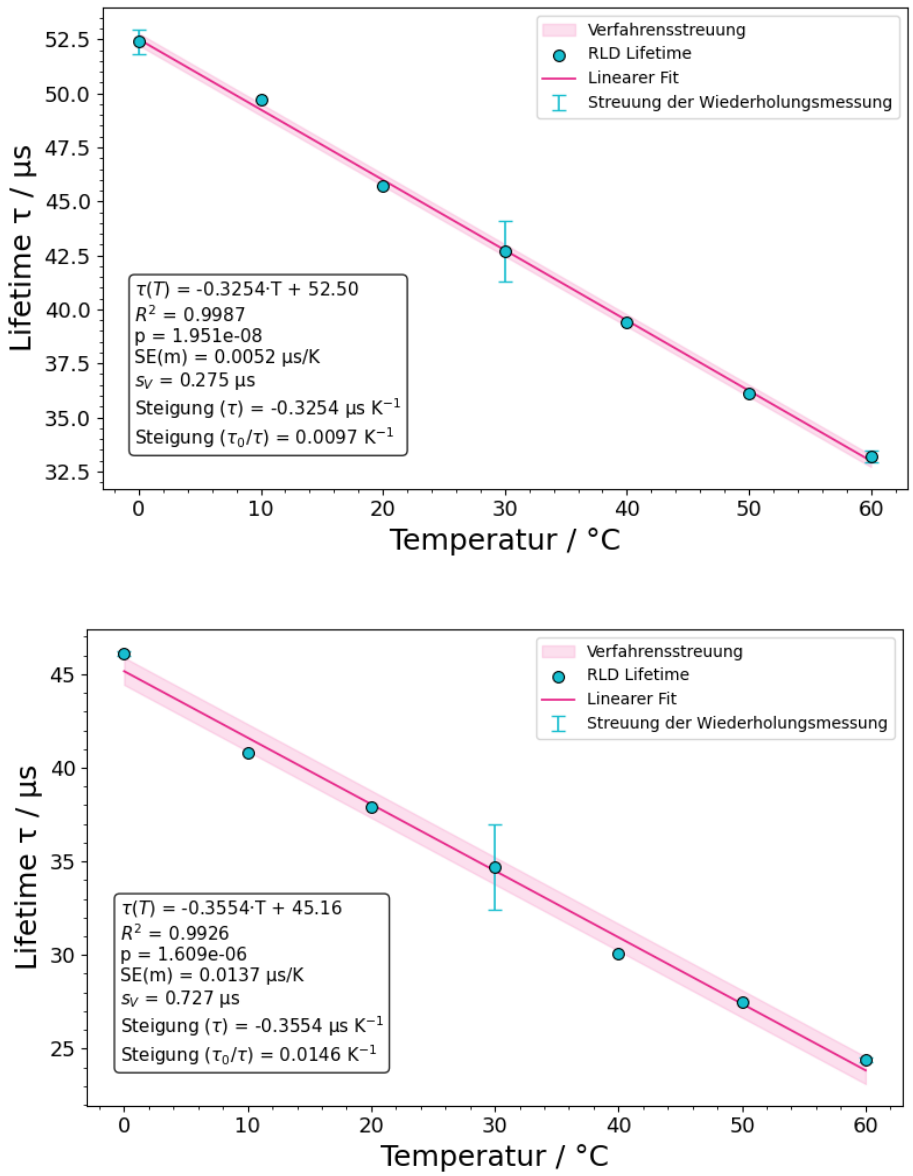


Abbildung 49: Temperaturabhängige Änderung der mittels RLD bestimmten effektiven Lumineszenzlebensdauer ausgewählter Sm(III)-TSP-Systeme. Dargestellt sind die linearen Anpassungen der Lebensdauerverläufe von PLM039 (oben) und PLM016 (unten) im Temperaturbereich von 0–60 °C. Die Fehlerbalken entsprechen der Streuung der Wiederholungsmessungen bei 0 °C, 30 °C und 60 °C.

Zur Bewertung der Reproduzierbarkeit der RLD-Messungen wurden ausgewählte Temperaturpunkte erneut vermessen. Hierzu wurden die Messungen bei 0 °C, 30 °C und 60 °C wiederholt. Die daraus erhaltenen Streuungen wurden als Fehlerbalken in den Temperaturverläufen dargestellt. Dabei zeigte sich besonders die Wiederholungsmessung bei 30 °C als empfindlich gegenüber den experimentellen Schwankungen (es wurde gelegentlich ein Kondensat am Fenster der Apparatur beobachtet, das vor der Messung gereinigt werden musste), weshalb dieser Temperaturpunkt die größte Streuung aufweist. Die Fehlerbalken repräsentieren somit die experimentelle Reproduzierbarkeit der Lebensdauerbestimmung und nicht eine Unsicherheit der linearen Regression. Die temperaturabhängigen Lifetime-Werte von PLM039 und PLM016 zeigen eine kontinuierliche Abnahme der effektiven Lifetime mit

steigender Temperatur. Für beide Systeme kann die Temperaturabhängigkeit durch eine lineare Regression näherungsweise beschrieben werden. PLM016 weist mit einer absoluten Änderung von -0,3554 µs*K^{-1} eine stärkere Temperaturabhängigkeit auf als PLM039 mit -0,3254 µs*K^{-1}. Die erhaltenen relativen Sensitivitäten betragen -0,0146 K^{-1} beziehungsweise -0,0097 K^{-1}.

Abbildung 50 zeigt exemplarisch den Vergleich der Systeme PLM013 und PLM039 über den Temperaturbereich von 0–60 °C. Beide Proben weisen einen vergleichbaren qualitativen Verlauf mit abnehmender Lifetime bei steigender Temperatur auf. Die Unterschiede in der absoluten Lebensdauer sowie in der Temperaturabhängigkeit verdeutlichen jedoch den Einfluss der jeweiligen Materialzusammensetzung auf die Lifetime-Eigenschaften der TSPs.

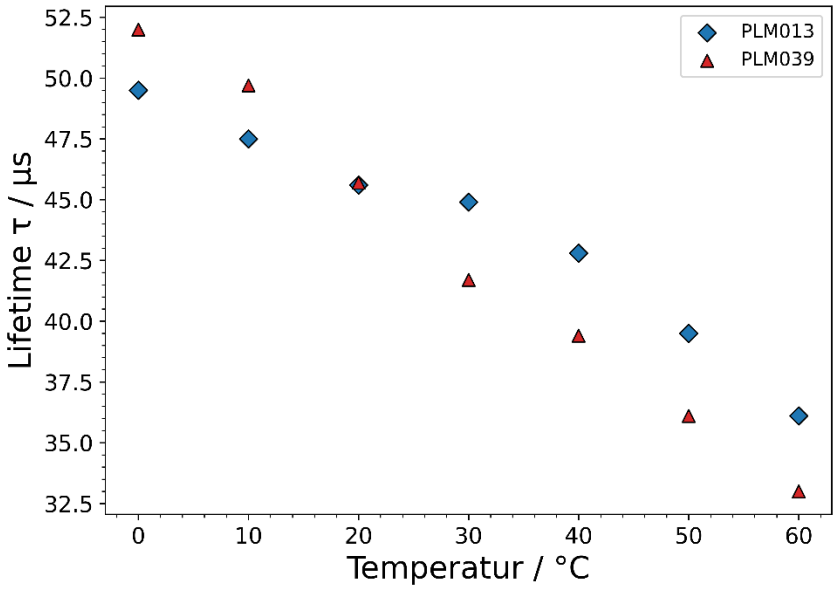


Abbildung 50: Vergleich der temperaturabhängigen effektiven Lumineszenzlebensdauer der Sm(III)-TSP-Systeme PLM013 und PLM039 im Temperaturbereich von 0–60 °C, bestimmt mittels Rapid-Lifetime-Determination (RLD).

Abschließend wurde zur vergleichenden Einordnung der mittels Abklingkurven-Fit bestimmten Lifetimes eine Übersicht der bei 0 °C aufgenommenen Abklingkurven ausgewählter Sm(III)-TSP-Systeme erstellt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 51 dargestellt. Für alle untersuchten Proben wurden die Abklingverläufe im betrachteten Messfenster durch monoexponentielle Funktionen mit sehr hohen Bestimmtheitsmaßen beschrieben. Dabei ist es wichtig zu berücksichtigen, dass Lanthanoidkomplexe aufgrund verschiedener lokaler Umgebungen und möglichen zusätzlichen Relaxationsprozessen grundsätzlich auch mehrkomponentiges Abklingverhalten aufweisen können, weshalb in der Literatur beispielsweise biexponentielle Modelle genutzt werden [70]. Da der modulare Messaufbau mit der CCD-Kamera noch in der Testphase ist, wird das monoexponentielle Modell basierend auf den Messdaten im Rahmen dieser Arbeit als hinreichend genau angenommen. Eine zusätzliche externe Validierung ist dennoch erforderlich.

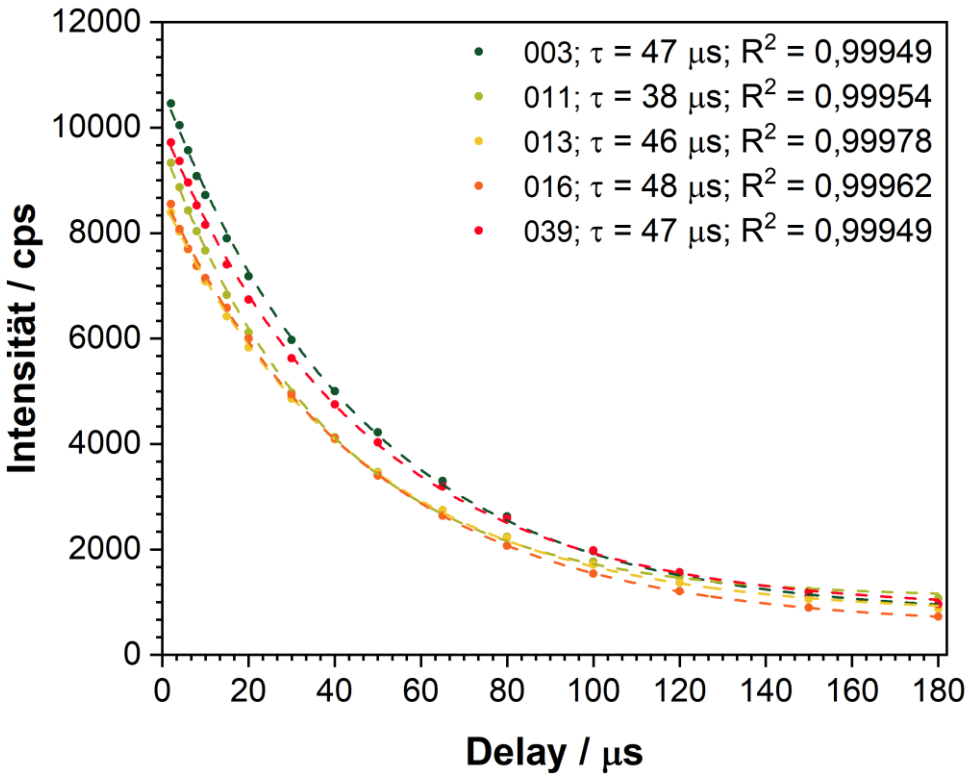


Abbildung 51: Vergleich der bei 0 °C aufgenommenen Lumineszenzabklingkurven ausgewählter Sm(III)-TSP-Systeme mit monoexponentiellen Anpassungen [Delay Messpunkt 1 = 2 µs]. Die bestimmten Lumineszenzlebensdauern und Bestimmtheitsmaße der Fits sind in der Legende angegeben.

Die bestimmten Lifetimes liegen im Bereich von 38 bis 48 µs und bestätigen damit die für Sm(III)-basierte TSP-Systeme charakteristisch kurze Lifetime [17] im Vergleich zu den Europium(III)-TSP-Systemen [3]. Die Unterschiede zwischen den Proben fallen dabei eher gering aus, sodass die absolute Größenordnung der Lifetime für alle betrachteten Systeme in einem für schnelle lifetimebasierte Temperaturmessungen günstigen Bereich liegt und somit grundsätzlich den Anforderungen der Zielsetzung der Arbeit ($\tau \leq 50\ \mu s$) entspricht.

Auf Grundlage dieser Übersicht wird im Folgenden das temperaturabhängige Abklingverhalten detaillierter anhand vollständiger Abklingkurven beschrieben und das monoexponentielle Verhalten validiert und diskutiert.

4.6.1.1 Abklingkurven PLM042 und PLM044 (3-Thiophen/3-Pyridin-System)

Die im vorherigen Kapitel mittels RLD bestimmte effektive Lifetime basiert auf der Annahme, dass es sich bei dem Prozess um einen monoexponentiellen Lumineszenzabfall handelt. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden wie bereits erwähnt, ergänzend vollständige zeitaufgelöste Abklingkurven bei 0°C aufgenommen und durch Anpassung eines monoexponentiellen Modells ausgewertet.

Im Folgenden wird das intensitätsstärkste System PLM042 betrachtet, da es sich unter 405 nm Anregung mit einer *Exposure Time* von 10 Sekunden unter den in Kapitel 3.4.6 genannten Einstellungen in der Software der CCD-Kamera zeitsparend vermessen lies.

Der zeitliche Verlauf der Lumineszenzintensität kann bei einem monoexponentiellen Zerfall durch die folgende mathematische Beziehung beschrieben werden [6]:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

wobei bei dem Fitting mittels OriginLab der Hintergrundanteil (I_{BG}) des Messaufbaus berücksichtigt werden muss. Daraus ergibt sich für das Fitting dieser Ausdruck:

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + I_{\mathrm{BG}}$$

Der Parameter I_{BG} wurde während der monoexponentiellen Anpassung als freier Parameter in der Auswertung mit OriginLab berücksichtigt. Für die Probe PLM042 in PUR lag der Hintergrundanteil zwischen ca. 390 cps und 470 cps. Der Hintergrundanteil könnte im Messaufbau auf den Detektordunkelstrom, elektronische Offsetsignale und Umgebungs- bzw. Streulichtanteile zurückgeführt werden. Der erste Messpunkt der aufgenommenen Abklingkurve wurde bei einem Delay *(„Verzögerung“)* von 2 µs nach Anregung aufgenommen.

Abbildung 52 zeigt die aufgenommenen und gefitteten Lifetime-Kurven der Probe PLM042 in PUR.

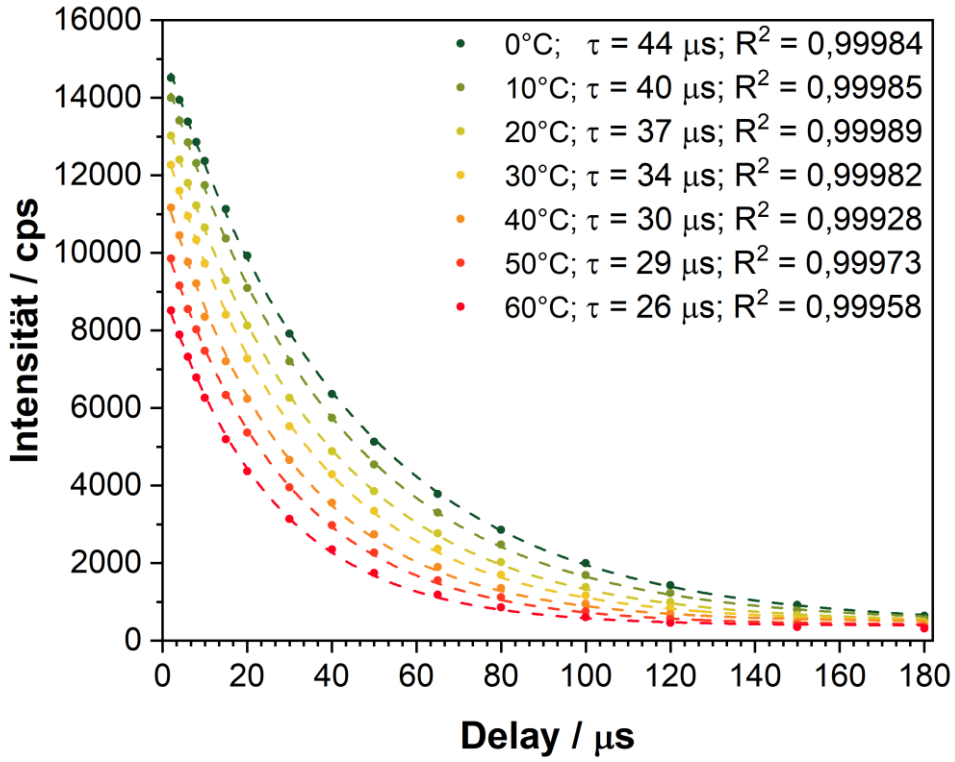


Abbildung 52: Temperaturabhängige Lumineszenzabklingkurven des Sm(III)-TSP-Systems PLM042 mit monoexponentiellen Anpassungen im Temperaturbereich von 0–60 °C [Delay Messpunkt 1 = 2 µs].

Die erhaltenen Abklingkurven zeigen für alle untersuchten Temperaturen einen kontinuierlichen Abfall der Lumineszenzintensität mit zunehmender Verzögerungszeit. Die monoexponentiellen Anpassungen beschreiben den experimentellen Verlauf über den gesamten Messbereich grundsätzlich angemessen. Die erhaltenen Bestimmtheitsmaße liegen für alle Temperaturen oberhalb von $R^2 = 0{,}999$, wodurch die hohe Übereinstimmung zwischen Messdaten und Modell bestätigt wird. Mit steigender Temperatur verkürzt sich die bestimmte Lumineszenzlebensdauer von 44 µs bei 0 °C auf 26 µs bei 60 °C. Es wurde zusätzlich eine relative Intensitätsänderung der Abklingkurve am ersten Delay-Punkt (2 µs) ausgewertet. Diese lag beim Lifetime-Messaufbau bei 41,4 % und bei der Intensitätsmethode (Ocean-Optics Spektrometer) bei 51,7 %. Somit ist der relative Intensitätsabfall zwischen 0 °C und 60 °C im Lifetime-Messaufbau um 10,3 % geringer.

Zur weiteren Bewertung des Abklingverhaltens wurden die Abklingkurven zusätzlich logarithmisch dargestellt. Durch Anwendung des dekadischen Logarithmus ergibt sich:

$$\log_{10}\big(I(t)\big) = \log_{10}(I_0) - \frac{t}{\tau \ln(10)}$$

Daraus folgt, dass ein monoexponentieller Zerfall in einer halblogarithmischen Darstellung als lineare Funktion erscheinen sollte. Die Steigung dieser linearen Beziehung ist dabei direkt mit

der Lifetime verknüpft. Für den dekadischen Logarithmus ergibt sich eine Steigung von $m = -1/(\tau \ln(10))$. Eine zunehmende negative Steigung entspricht dann somit einer kürzeren Lifetime, während flachere Verläufe eine längere Lifetime beschreiben. Eine lineare Abhängigkeit der logarithmierten Intensität von der Delay-Time stellt somit ein Kriterium für die Gültigkeit der monoexponentiellen Beschreibung dar. Abbildung 53 stellt diese Abhängigkeit für das genannte TSP-System grafisch dar:

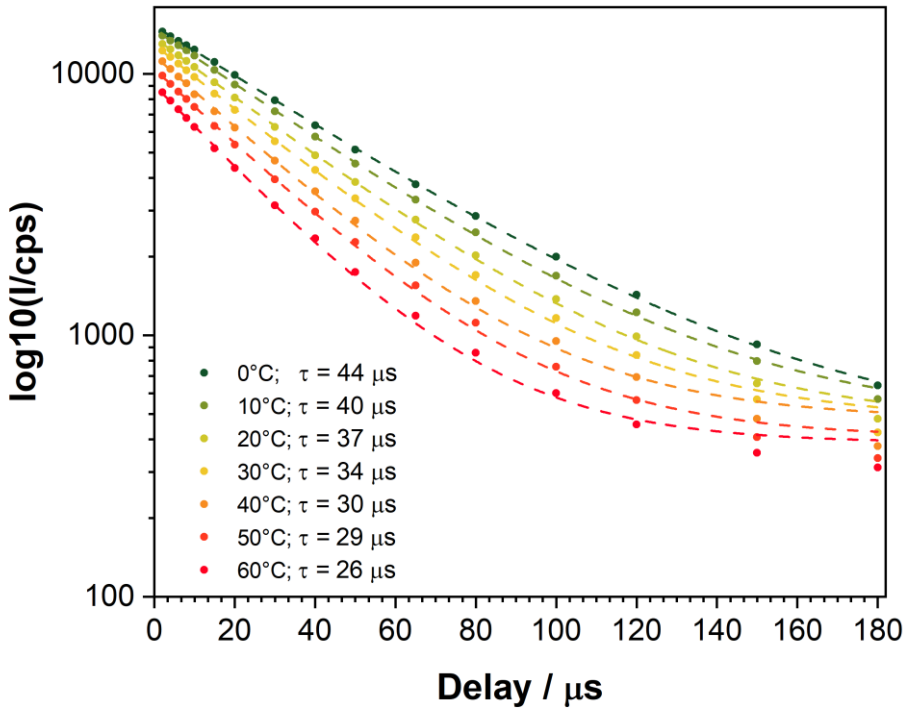


Abbildung 53: Logarithmische Darstellung der temperaturabhängigen Lumineszenzabklingkurven von PLM042 mit monoexponentiellen Anpassungen. Die aus den Fits bestimmten Lifetimes sind für die jeweiligen Temperaturen angegeben.

Die logarithmische Darstellung der Abklingkurven zeigt für die untersuchten Temperaturen grundsätzlich einen tendenziell linearen Verlauf im Bereich niedriger Temperaturen. Die Abweichungen einzelner Messpunkte im Bereich langer Verzögerungszeiten bei hohen Temperaturen können auf das abnehmende Signal-Rausch-Verhältnis zurückgeführt werden, da bei den niedrigen Intensitäten der Einfluss des Detektorhintergrunds der CCD-Kamera zunehmend an Bedeutung gewinnen kann. Außerdem lässt sich erkennen, dass mit steigender Temperatur die Steigung der Zerfallskurven zunimmt, was einer Verkürzung der Lifetime entspricht.

Die hohe Übereinstimmung zwischen Messdaten und Modell zeigt, dass ein monoexponentieller Ansatz die beobachtete Abklingkinetik im untersuchten Zeitbereich angemessen beschreiben kann. Das Vorliegen zusätzlicher Zerfallskomponenten kann jedoch

nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die lineare Regression der temperaturabhängigen Lifetime von PLM042 in PUR ist im Anhang dargestellt und wird in Kapitel 4.6.2 diskutiert.

4.6.1.2 Einfluss der Polymermatrix auf die Lifetime (Probe PLM042/44)

Neben der Temperaturabhängigkeit der Lifetime wurde zusätzlich der Einfluss der Polymermatrix auf das Abklingverhalten untersucht. Hierzu wurde der gleiche Sm(III)-Komplex (3-Thiophen/3-Pyridin-System) in unterschiedlichen Polymeren betrachtet. Die Analyse erfolgte exemplarisch bei 0 °C, um mögliche matrixbedingte Unterschiede der Lifetime unter vergleichbaren thermischen Bedingungen zu bewerten.

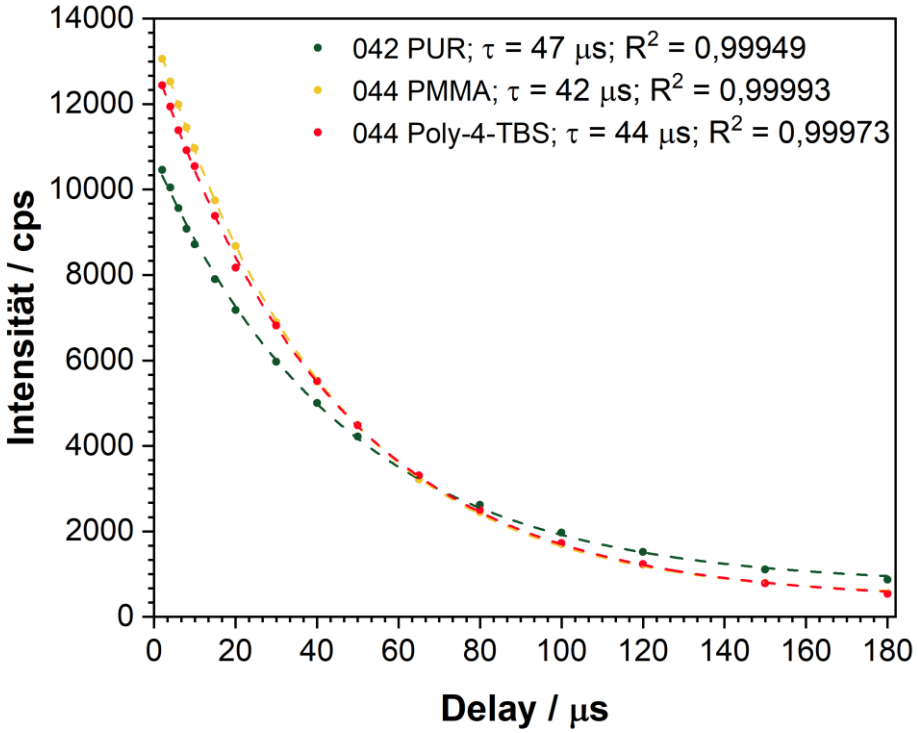


Abbildung 54: Vergleich der Lumineszenzabklingkurven des Sm(III)-TSP-Systems auf Basis des 3-Thiophen/3-Pyridin-Liganden in unterschiedlichen Polymeren bei 0 °C mit monoexponentiellen Anpassungen. Die erhaltenen Lifetime-Werte sowie Bestimmtheitsmaße der Fits sind angegeben.

Die Abklingkurven aller untersuchten Polymermatrices wurden auch hier durch monoexponentielle Modelle mit sehr hohen Bestimmtheitsmaßen beschrieben ($R^2 > 0{,}999$). Dies zeigt, dass die Polymerumgebung nach diesem Modell einen weniger stark ausgeprägten Einfluss auf die grundsätzliche Abklingcharakteristik des Sm(III)-Komplexes besitzt (die logarithmische Darstellung ist im Anhang eingefügt. Die erhaltenen Lifetime-Werte liegen zwischen 42 und 47 µs. Das in PUR eingebettete System PLM042 zeigt mit 47 µs die längste Lebensdauer, während für die PMMA-Matrix eine geringfügig reduzierte Lebensdauer von 42 µs erhalten wurde. Das Poly-4-TBS-System liegt mit 44 µs zwischen diesen beiden Werten.

Der Einfluss der Polymermatrix auf die Lifetime wurde bereits für Eu(III)-TSP-Systeme in der Literatur untersucht. Basu und Vasantharajan zeigten am Beispiel von Eu(III)-β-Diketon-Komplexen, dass die Wahl der Polymermatrix einen messbaren Einfluss auf die beobachtete Lifetime ausüben kann. Die Autoren führen diese Abhängigkeit auf Änderungen der lokalen Umgebung des Emitters sowie auf eine Beeinflussung nicht-radiativer Relaxationsprozesse durch die Polymermatrix zurück. Besonders Wechselwirkungen zwischen Komplex und Matrix sowie die Abschirmung gegenüber potenziellen Quenchern können die strahlungslosen Zerfallskanäle beeinflussen und somit die effektive Lifetime verändern [70].

Im Vergleich dazu zeigen die untersuchten Sm(III)-TSP-Systeme in den unterschiedlichen Polymer-Umgebungen nur geringe Unterschiede der effektiven Lifetime. Die erhaltenen Werte liegen bei 0 °C in einem engen Bereich zwischen 42 und 47 µs, wobei die Systeme in PUR, PMMA und Poly-4-TBS vergleichbare Abklingverhalten nach dem monoexponentiellen System aufweisen. Da dieser gering ausgeprägte Einfluss der Polymermatrix nicht im direkten Einklang zu Untersuchungen in der Literatur steht [70], sollten diese Werte weiterhin kritisch betrachtet werden und erst nach externer Validierung genauer interpretiert werden. Für die Anwendung als Lifetime-basierter Temperatursensor wäre eine Matrixstabilität besonders vorteilhaft, da der für schnelle Temperaturmessungen relevante Bereich unterhalb von 50 µs erhalten werden kann.

4.6.2 Zusammenfassung Lifetime Ergebnisse

Insgesamt zeigen die untersuchten Sm(III)-TSP-Systeme eine Kombination aus kurzen Lifetime-Werten, reproduzierbarer Temperaturabhängigkeit und geringer Abhängigkeit der zeitlichen Lumineszenzkinetik von der Polymermatrix. Die erhaltenen Lifetimes lagen für alle untersuchten Systeme im Wesentlichen im Bereich unterhalb von 50 µs (Abhängig von der Messmethodik) und erfüllen damit eine Voraussetzung für schnelle lifetimebasierte-Temperaturmessungen, bzw. zeitlich hochauflösende Messungen.

Im direkten Vergleich mit der intensitätsbasierten Methode zeigt sich, dass die höhere Sensitivität der untersuchten Systeme über die temperaturabhängige Lumineszenzintensität erreicht wird. Die Lifetime-Auswertung weist hingegen geringere relative Temperaturänderungen auf. Dennoch konnte durch die RLD- und Abklingkurven gezeigt werden, dass die untersuchten Sm(III)-Komplexe eine temperaturabhängige Änderung ihrer Lifetime besitzen und somit grundsätzlich für schnelle, lebensdauerbasierte Temperaturdetektion geeignet sind.

Besonders hervorzuheben ist dabei die kurze absolute Lebensdauer der Sm(III)-Systeme, was in dieser Versuchsreihe gezeigt wurde, die im Vergleich zu häufig eingesetzten Eu(III)-basierten Lumineszenzsensoren [3] eine deutlich schnellere zeitliche Antwort ermöglicht. Die Lifetime-Charakterisierung ergänzt somit die intensitätsbasierte Sensorbewertung, indem sie

nicht nur die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz, sondern insbesondere die dynamischen Eigenschaften der entwickelten TSP-Systeme beschreibt. Eine Übersicht über die Temperaturabhängigkeiten ist in Tabelle 16 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die Systeme mit Liganden aus Thiophen- und Pyridin-Einheiten (PLM016 und PLM042 in PUR) die höchste Temperaturabhängigkeit der Lifetime zeigen.

Tabelle 16: Vergleich der absoluten und relativen Temperaturabhängigkeiten aus den Lifetime-Werten der Sm(III)-basierten TSP-Systeme

Probe	Steigung τ_0/τ / K^{-1}	Steigung τ / µs K^{-1}	Methodik
PLM016 in PUR	0,0146	-0,3554	RLD
PLM044 in PMMA	0,0095	-0,2864	RLD
PLM039 in PUR	0,0097	-0,3254	RLD
PLM003 in PUR	0,0060	-0,2271	RLD
PLM013 in PUR	0,0057	-0,2080	RLD
PLM011 in PUR [n = 3]	0,0076	-0,2167	RLD
PLM042 PUR	0,0112	-0,2939	Abklingkurve [monoexponentieller Fit]

In Abbildung 55 sind die Temperaturabhängigkeiten der Probe PLM044 bei den unterschiedlichen Polymeren dargestellt. Es wurden die Temperaturen 0 °C, 30 °C und 60 °C vermessen, um einen übergeordneten Trend erkennen zu können. PLM044 in PMMA zeigt dabei die stärkste Abnahme der Lifetime von 44 µs bei 0 °C auf 23 µs bei 60 °C. Somit kann bestätigt werden, dass auch in verschiedenen Polymeren eine temperaturabhängige Lifetime besteht. Tabelle 17 verdeutlicht zudem die relativen Änderungen der Lifetime-Werte gegenüber der Intensitätsmethode.

Tabelle 17: Vergleich der relativen temperaturinduzierten Änderungen von Lifetime und Lumineszenzintensität ausgewählter Sm(III)-TSP-Systeme.

Probe	Relative Änderung Lifetime 0–60 °C / %	Relative Änderung Intensität 0–60 °C / %
PLM016 PUR	47,4	75,9
PLM039 PUR	36,5	68,2
PLM003 PUR	28,1	65,6
PLM013 PUR	27,1	54,0
PLM011 PUR	31,3	75,6
PLM042 PUR	40,9	51,7

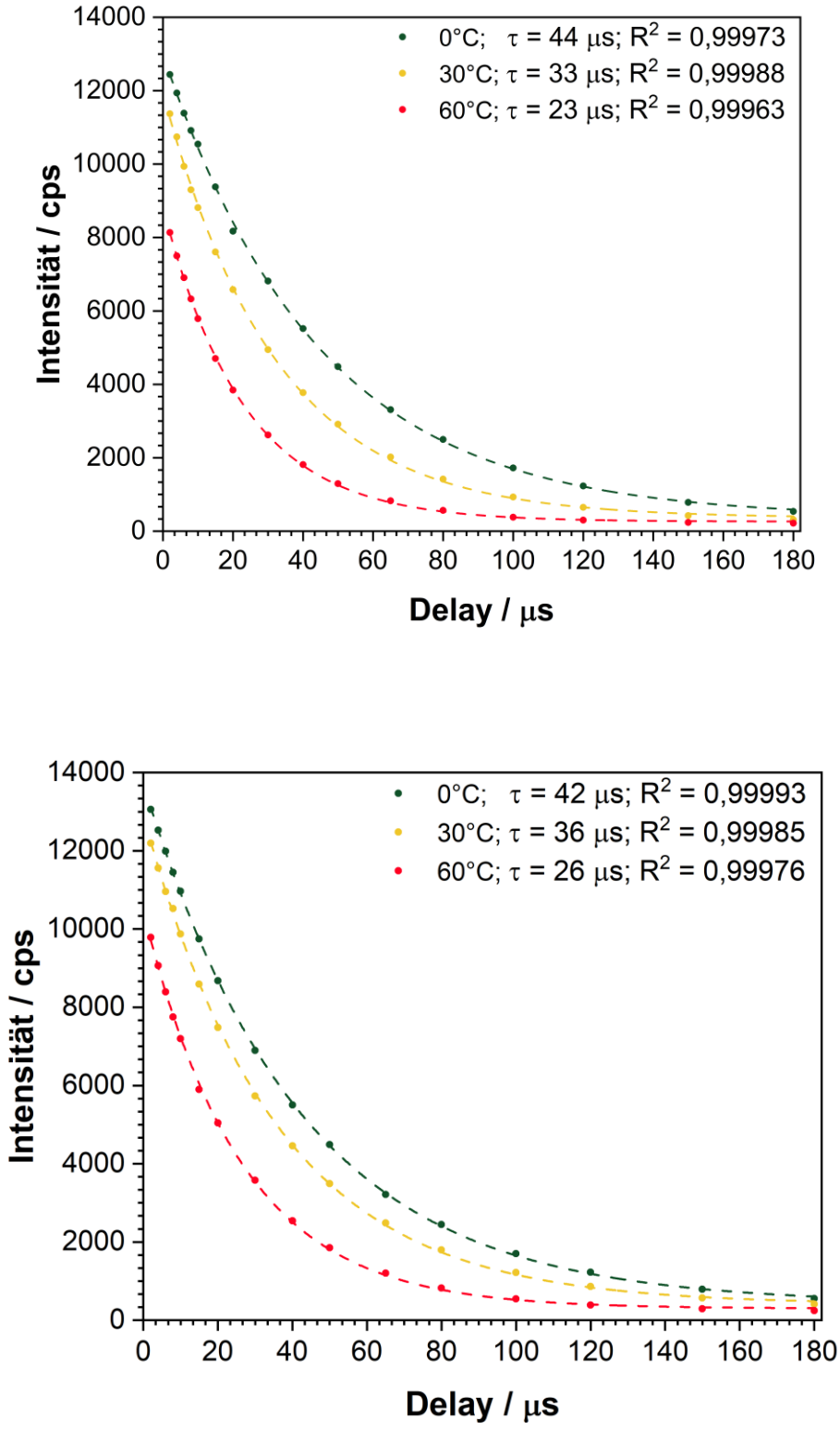


Abbildung 55: Vergleich der Lumineszenzabklingkurven des Sm(III)-TSP-Systems auf Basis des 3-Thiophen/3-Pyridin-Liganden in Poly-4-TBS (oben) und PMMA (unten) bei 0 °C, 30 °C und 60 °C mit monoexponentiellen Anpassungen. Die erhaltenen Lifetime-Werte sowie Bestimmtheitsmaße der Fits sind angegeben.

4.7 Analyse der elektronischen Eigenschaften ausgewählter Liganden

Zur tieferen Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der eingesetzten Liganden wurden zeitabhängige Dichtefunktionalrechnungen (TD-DFT auf B3LYP-Niveau) durchgeführt. Neben den Energien der angeregten Zustände wurden insbesondere die berechneten Oszillatorstärken betrachtet, da diese eine Bewertung der Übergangswahrscheinlichkeit [32] und somit der optischen Aktivität einzelner elektronischer Anregungen ermöglichen. Außerdem wurde eine Analyse der Grenzorbitale (HOMO/LUMO) sowie der Spindichte der ausgewählten Liganden durchgeführt, um die elektronischen Eigenschaften tiefer verstehen zu können. Für die tiefgreifende Untersuchung der elektronischen Eigenschaften und Struktur wurde der Ligand mit der höchsten T_1-Energie, 3-Thiophen/3-Pyridin-Ligand, und das symmetrische System 3-Pyridin/3-Pyridin betrachtet. Abschließend sollen die Ergebnisse ein zusammenfassendes Energie-Niveau-Diagramm formen.

4.7.1 Berechnete Absorptionseigenschaften und Oszillatorstärken

Die Oszillatorstärke f ist eine dimensionslose Größe zur Beschreibung der Intensität eines elektronischen Übergangs. Sie steht in direktem Zusammenhang mit der integrierten Absorptionsintensität einer Bande und ist proportional zur Übergangsenergie sowie zum Quadrat des elektrischen Übergangsmoments. Es kann über folgenden Ausdruck beschrieben werden [32]:

$$f = \frac{8\pi^2 m_e \tilde{\nu}}{3he^2} |\langle \Psi_1 | \hat{\mu} | \Psi_2 \rangle|^2$$

Große Oszillatorstärken kennzeichnen daher intensive, elektrisch dipolerlaubte Übergänge, während Werte nahe null auf optisch schwache beziehungsweise nahezu verbotene Übergänge hinweisen [32].

Die TD-DFT-Berechnungen zeigen für die Ligandensysteme 3-Thiophen/3-Pyridin (PLM036) und 3-Pyridin/3-Pyridin (OV309), dass der energetisch niedrigste angeregte Singulettzustand nicht zwangsläufig dem intensivsten Absorptionsübergang entspricht. Für den 3-Pyridin/3-Pyridin-Liganden liegt der niedrigste berechnete Singulettzustand S_1 bei einer Energie von 27.972 cm⁻¹ (357,5 nm). Dieser Übergang weist jedoch nur eine sehr geringe Oszillatorstärke von $f = 1{,}64 \times 10^{-4}$ auf und ist daher als optisch nahezu dunkler Zustand einzustufen. Der erste intensiv absorptionsrelevante Übergang wird durch den Zustand S_3 bei 32.245 cm⁻¹ (310,1 nm) mit einer deutlich erhöhten Oszillatorstärke von $f = 0{,}884$ beschrieben. Für den 3-Thiophen/3-Pyridin-Liganden zeigt sich ein vergleichbares Verhalten. Der niedrigste angeregte Singulettzustand S_1 liegt bei 30.027 cm⁻¹ (333,0 nm) und besitzt ebenfalls nur eine geringe Oszillatorstärke von $f = 7{,}91 \times 10^{-5}$. Der erste relevante Absorptionsübergang erfolgt

hingegen über den Zustand S_2 bei 32.010 cm⁻¹ (312,4 nm), welcher mit einer Oszillatorstärke von $f = 0{,}707$ eine deutlich höhere Übergangswahrscheinlichkeit besitzt. Der Vergleich zeigt, dass beide Ligandensysteme über optisch erlaubte höherliegende Singulettzustände angeregt werden, wobei der Austausch eines Pyridinrings gegen Thiophen zu einer Verschiebung der niedrigsten Singulettzustände führt, ohne den grundlegenden Charakter der elektronischen Anregungen wesentlich zu verändern. Diese Werte bilden einen grundlegenden Teil eines Energie-Niveau-Diagramms. Die Tabellen der berechneten Übergänge aus der TDDFT-Rechnung sind im Anhang enthalten.

4.7.2 Analyse der Grenzorbitale (HOMO/LUMO) und Spindichte

Zur weiterführenden Interpretation der elektronischen Eigenschaften der untersuchten Liganden wurden die Grenzorbitale (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO und Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) sowie die Spindichteverteilungen der angeregten Triplettzustände analysiert. Während die berechneten Absorptionsspektren und Oszillatorstärken Informationen über die energetische Lage und Übergangswahrscheinlichkeit elektronischer Anregungen liefern konnten, ermöglicht die Betrachtung der Molekülorbitale nun eine qualitative Bewertung der räumlichen Elektronenverteilung und des Charakters der Zustände.

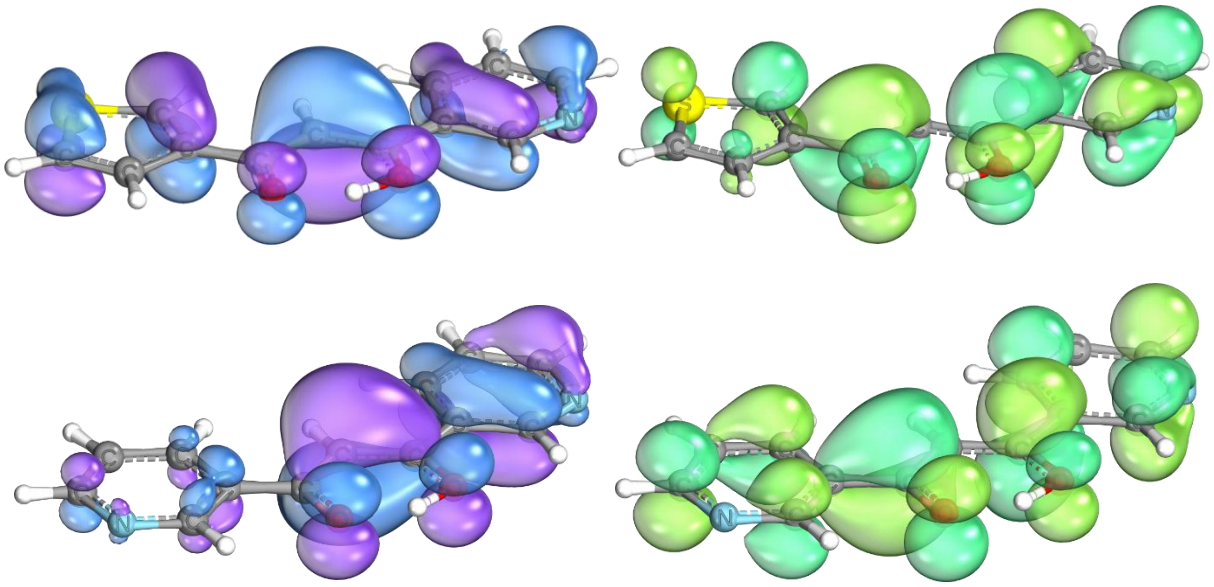


Abbildung 56: Räumliche Verteilung der berechneten Grenzorbitale (HOMO links, LUMO rechts) der Ligandensysteme PLM042 (3-Thiophen/3-Pyridin, oben) und PLM003 (3-Pyridin/3-Pyridin, unten). Die Berechnungen wurden auf dem B3LYP/def2-TZVP-Niveau durchgeführt und die Molekülorbitale mit IboView visualisiert.

Die in Abbildung 56 berechneten Grenzorbitale der untersuchten Ligandensysteme zeigen für beide Verbindungen eine ausgeprägte Delokalisierung der elektronischen Zustände über das konjugierte β-Diketon-Heteroaromat-System. Sowohl das HOMO als auch das LUMO

erstrecken sich über mehrere Bestandteile des Ligandengerüsts, wodurch ein überwiegend ligandenzentrierter Charakter der elektronischen Übergänge angenommen werden kann.

Beim 3-Thiophen/3-Pyridin-Liganden (PLM036, oben) zeigt das HOMO eine deutliche Beteiligung des β-Diketon-Grundgerüsts sowie des Thiophenrings, während das LUMO verstärkt über das ausgedehnte π*-System unter Einbeziehung des Pyridinrings verteilt ist. Die unterschiedliche Gewichtung der beiden Grenzorbitale weist auf eine elektronische Differenzierung zwischen den heteroaromatischen Substituenten hin. Der 3-Pyridin/3-Pyridin-Ligand (OV309, unten) zeigt auch eine gleichmäßigere Verteilung der Grenzorbitale über das konjugierte Ligandensystem. Sowohl HOMO als auch LUMO weisen eine Beteiligung der β-Diketon-Einheit und der beiden Pyridinringe auf, wobei keine ausgeprägte Lokalisierung auf einen einzelnen Substituenten erkennbar ist. Allerdings ist im HOMO-Orbital eine Pyridin-Einheit weniger stark gewichtet, was durch den kleineren Umfang der Orbitale angedeutet wird.

Der Vergleich zeigt abschließend, dass der Austausch eines Pyridinrings gegen eine Thiopheneinheit die elektronische Verteilung innerhalb des Ligandensystems beeinflussen kann. Während beide Liganden weiterhin durch überwiegend ligandenzentrierte π→π*-Zustände charakterisiert sind, führt die unterschiedliche elektronische Natur der Heteroaromaten allerdings zu einer veränderten Gewichtung der besetzten und unbesetzten Molekülorbitale.

Zur Untersuchung des für den Energietransfer auf Sm(III) relevanten angeregten Zustands wurde die Spindichteverteilung der optimierten T_1-Zustände der Liganden OV309 (3-Pyridin/3-Pyridin) und PLM036 (3-Thiophen/3-Pyridin) ebenfalls analysiert. Beide Ligandensysteme zeigen eine über das konjugierte β-Diketon-Heteroaromat-System verteilte Spindichte, was auf einen überwiegend ligandenzentrierten Triplettzustand hinweist.

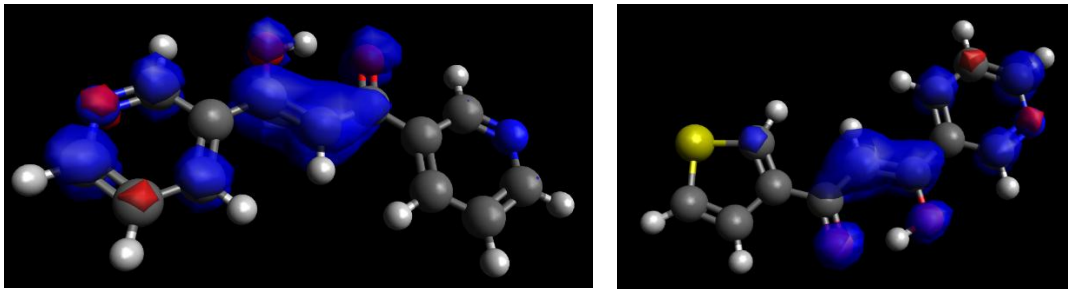


Abbildung 57: Berechnete Spindichteverteilungen der optimierten T_1-Zustände der Ligandensysteme PLM036 (3-Thiophen/3-Pyridin, rechts) und OV309 (3-Pyridin/3-Pyridin, links). Die Berechnungen wurden auf dem B3LYP/def2-TZVP-Niveau durchgeführt und die Spindichten mit Avogadro visualisiert.

Wie bereits angedeutet, ist dieser Zustand entscheidend für den Energietransfer zum Sm^{3+} [18–20]. Allerdings ist auch die Effizienz des Intersystem-Crossing entscheidend, da er die

Population des T_1-Zustands bestimmt. In anderen Worten bedeutet dies, dass die Triplettpopulation von der Geschwindigkeit und Effizienz des Intersystem Crossings abhängt [32]. Vereinfacht gilt somit:

$$S_1 \xrightarrow{k_{ISC}} T_1$$

Die Effizienz des Intersystem Crossings (ISC) kann im Rahmen Fermis-Goldener-Regel beschrieben werden [33]:

$$k_{ISC} = \frac{2\pi}{\hbar} \mid \langle \Psi_S \mid H_{SO} \mid \Psi_T \rangle \mid^2 \cdot FCWD$$

wobei das Übergangsmatrixelement die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung zwischen Singulett- und Triplettzuständen beschreibt und somit direkt die Übergangswahrscheinlichkeit bestimmt. Der FCWD-Term (*Franck-Condon weighted density of states*) berücksichtigt dabei die vibronische Überlappung zwischen den beteiligten Zuständen [33].

Wie in Standardliteratur beschrieben, wird ISC durch die Mischung von Singulett- und Triplettwellenfunktionen ermöglicht, wodurch formal spinverbotene Übergänge mit endlicher Wahrscheinlichkeit auftreten können [32]. Die Effizienz dieses Prozesses hängt stark vom Orbitalcharakter der beteiligten Zustände ab. Insbesondere Übergänge, die mit einer Änderung des Orbitaltyps verbunden sind, beispielsweise von einem $\pi\pi^*$- zu einem $n\pi^*$-Zustand, werden gemäß der El-Sayed-Regel bevorzugt [71].

Im vorliegenden System weisen HOMO, LUMO und die Spindichte jedoch überwiegend einen $\pi\pi^*$-Charakter auf, sodass ein direkter $S_1 \rightarrow T_1$-Übergang gemäß der El-Sayed-Regel nicht stark begünstigt ist. Die Carbonylgruppen innerhalb des β-Diketon-Grundgerüsts besitzen jedoch nichtbindende Orbitale, die zu höherliegenden angeregten Zuständen mit n-Charakter beitragen könnten.

Diese Orbitalmischung kann das Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelement:

$$\mid \langle \Psi_S \mid H_{SO} \mid \Psi_T \rangle \mid^2$$

erhöhen und dadurch alternative ISC-Pfade ermöglichen [33]. Zusammenfassend steht also fest, dass Zustandsmischungen unterschiedlicher Orbitalcharaktere zu einer erhöhten Spin-Bahn-Kopplung und damit zu einer verbesserten Triplettpopulation beitragen können. Neuere photophysikalische Untersuchungen zeigen, dass neben klassischen Faktoren wie dem Schweratom-Effekt auch die energetische Nähe und elektronische Kopplung angeregter Zustände entscheidend für effiziente ISC-Prozesse sein können [72].

Vor diesem Hintergrund ist es plausibel, dass das Intersystem Crossing im vorliegenden System nicht ausschließlich durch eine direkte Besetzung des T_1-Zustands erfolgt, sondern möglicherweise auch über höherliegende Triplettzustände T_n, welche eine günstigere Kombination aus Orbitalcharakter und Spin-Bahn-Kopplung aufweisen. Die Lokalisierung der Spindichte auf der β-Diketon-Einheit unterstreicht dabei die zentrale Rolle dieser funktionellen Gruppe bei der Vermittlung des ISC-Prozesses.

Zusammenfassend deutet die berechnete elektronische Struktur darauf hin, dass ein effizientes Intersystem Crossing trotz des überwiegenden $\pi\pi^*$-Charakters des Systems möglich ist. Die Carbonylgruppen des β-Diketon-Gerüsts spielen hierbei eine entscheidende Rolle, indem sie eine Orbitalmischung ermöglichen und dadurch die Spin-Bahn-Kopplung erhöhen können. Die Kombination aus ligandenzentriertem Triplettzustand, geeigneter energetischer Abstimmung und potenziell indirekten ISC-Pfaden können somit eine modellbasierte Erklärung für die Sensibilisierungseffizienz und die beobachtete Lumineszenz der entsprechenden Sm(III)-Komplexe liefern.

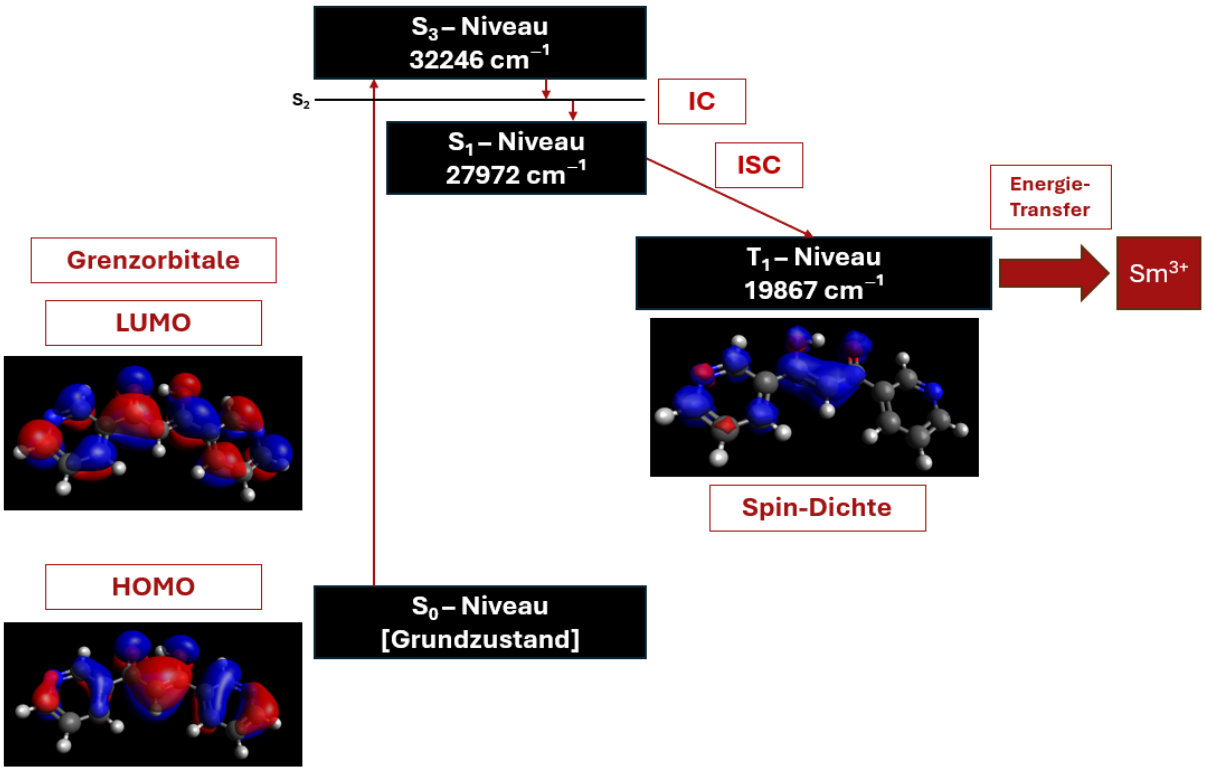


Abbildung 58: Schematische Darstellung der berechneten elektronischen Zustandsenergien und der angenommenen photophysikalischen Prozesse des Liganden OV309 (3-Pyridin/3-Pyridin). Dargestellt sind die Grundzustände (S_0), angeregten Singulettzustände (S_1/S_n), der niedrigste Triplettzustand (T_1) sowie der anschließende Energietransfer auf das Sm(III)-Ion.

Die schematischen Darstellungen der berechneten Energieniveaus (siehe Abb. 58 und 59) zeigen den angenommenen photophysikalischen Prozess. Nach der Absorption erfolgt zunächst die Besetzung höherliegender Singulettzustände, gefolgt von interner Konversion

und Intersystem Crossing in den niedrigsten angeregten Triplettzustand [18]. Die berechneten T_1-Energien beider Liganden liegen oberhalb des emittierenden $^4G_{5/2}$-Niveaus des Sm(III)-Ions, wodurch die energetische Voraussetzung für einen effizienten Ligand-zu-Metall-Energietransfer erfüllt ist [19].

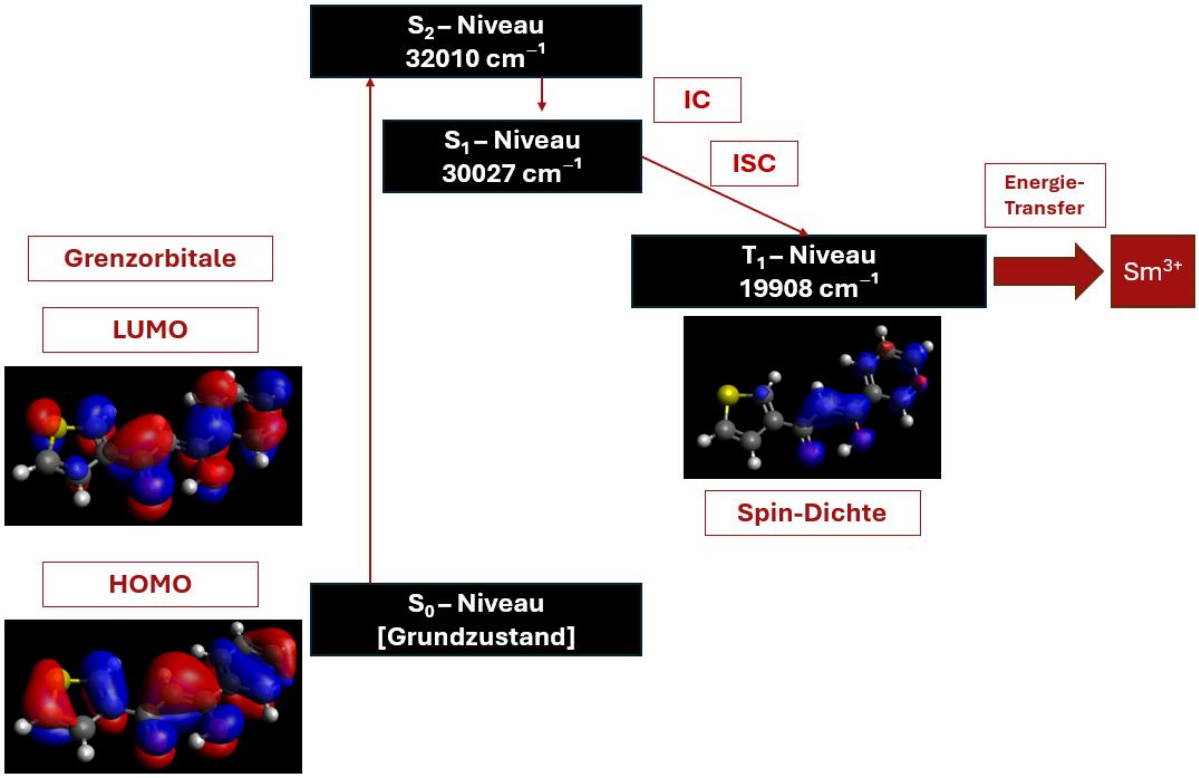


Abbildung 59: Schematische Darstellung der berechneten elektronischen Zustandsenergien und der angenommenen photophysikalischen Prozesse des Liganden PLM036 (3-Thiophen/3-Pyridin). Dargestellt sind die Grundzustände (S_0), angeregten Singulettzustände (S_1/S_n), der niedrigste Triplettzustand (T_1) sowie der anschließende Energietransfer auf das Sm(III)-Ion.

5 Zusammenfassung und Fazit

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung und systematische Untersuchung neuartiger Sm(III)-Komplexe als temperatursensitive Farben mit β-Diketon-Liganden, welche mindestens einen N-heterocyclischen Rest enthielten. Es wurden sowohl symmetrische als auch asymmetrische Ligandensysteme synthetisiert und verwendet. Dabei stand besonders die Frage im Mittelpunkt, inwieweit sich die photophysikalischen Eigenschaften der Komplexe durch eine gezielte Variation der Ligandenstruktur beeinflussen und durch quantenchemische Parameter beschreiben lassen. Hierzu wurden die unterschiedlichen β-Diketon-Liganden zu den entsprechenden Sm(III)-Komplexen umgesetzt und anschließend hinsichtlich der Lumineszenzeigenschaften sowie der Temperatursensitivität untersucht. Die Kombination aus experimenteller Photochemie und quantenchemischer Modellierung (DFT-basiert) ermöglichte dabei eine umfassende Betrachtung der zugrunde liegenden Struktur–Eigenschafts-Beziehungen der Liganden, um mögliche photophysikalische Vorhersagen qualitativ treffen zu können.

Die Synthese der untersuchten Ligandenbibliothek ermöglichte eine gezielte Variation der elektronischen Eigenschaften des Antennenliganden durch den Austausch und die Positionsvariation aromatischer beziehungsweise heteroaromatischer Substituenten. Insbesondere der Einfluss verschiedener Pyridyl- und Thiophen-Einheiten auf die elektronische Struktur des β-Diketon-Systems konnte untersucht werden. Die spektroskopischen Charakterisierungen zeigten zudem, dass die Modifikation der Ligandenstruktur einen direkten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Antennenliganden besitzt. Der Zielparameter des Ligandendesigns dieser Arbeit ist die Triplett-Energie des Liganden (T_1-Niveau).

Die durchgeführten DFT-Berechnungen zeigten, dass die Lage des ligandenzentrierten Triplettzustands innerhalb der untersuchten Systeme gezielt durch strukturelle Veränderungen beeinflusst werden kann. Die berechneten adiabatischen Triplettenergien lagen zwischen 19.264 und 19.908 cm^{-1}, wobei insbesondere 3-Pyridyl- und 3-Thiophen-basierte Liganden höhere Triplettenergien aufwiesen. Der Energieabstand zwischen dem ligandenzentrierten Triplettzustand und dem emissiven $^4G_{5/2}$-Niveau des Sm^{3+}-Ions erwies sich als geeigneter qualitativer Parameter zur Bewertung der Sensibilisierungseigenschaften. Innerhalb des untersuchten Datensatzes zeigten größere Energieabstände tendenziell eine höhere Emissionsintensität, was mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit thermisch aktivierter Rücktransferprozesse vereinbar ist. Gleichzeitig zeigte sich jedoch, dass die Triplettenergie allein nicht ausreicht, um die vollständige Sensorleistung vorherzusagen zu können. Die temperaturabhängigen Lumineszenzmessungen bestätigten für die untersuchten Sm(III)-Komplexe die charakteristischen schmalbandigen Emissionen im orange-roten

Spektralbereich mit einer dominierenden Emissionsbande bei etwa 650 nm. Während die spektrale Lage der Emission über den untersuchten Temperaturbereich weitgehend konstant blieb, nahm die Emissionsintensität mit steigender Temperatur ab. Die Analyse der verschiedenen Ligandenreihen zeigte, dass eine hohe Ausgangsintensität und eine hohe relative Temperatursensitivität nicht generell im selben System auftreten. Während Komplexe mit größeren Energieabständen zwischen dem T_1-Niveau und dem $^4G_{5/2}$-Niveau des Sm^{3+}-Ions häufig höhere Emissionsintensitäten zeigten, wurden ausgeprägtere Temperatursensitivitäten tendenziell bei Systemen mit geringeren beziehungsweise mittleren Energieabständen beobachtet. Das zeigt, dass es bei dem Design eines Liganden für Sm(III)-TSP-Systeme eine Art grundlegender Zielkonflikt zwischen der Maximierung der Lumineszenzintensität und der Maximierung der Temperatursensitivität gibt. Es muss eine Art „energetischer Sweet Spot“ erreicht werden, um einen Kompromiss aus stabiler maximaler Lumineszenzintensität und angemessener Temperatursensitivität zu finden, um die Eignung als Sensor zu gewährleisten.

Neben dem Energieabstand ist außerdem die Wahl der Polymermatrix, insbesondere für die Temperatursensitivität entscheidend. Die Einbettung desselben Sm(III)-Komplexes in unterschiedliche Polymersysteme führte zu Veränderungen der Temperatursensitivität. So konnten intensitätsstarke Proben, wie PLM042 [3-Th/3-Py], eine Steigerung der Temperatursensitivität von 1,08 %/K (365 nm Anregung) in PUR auf 1,52 %/K (365 nm Anregung) in Poly-4-TBS erreichen. Die Polymermatrix stellt somit einen zusätzlichen wesentlichen Designparameter dar, der durch Wechselwirkungen mit dem Komplex, die lokale Umgebung und die Beeinflussung nichtstrahlender Relaxationsprozesse zu den resultierenden Eigenschaften beiträgt.

Außerdem zeigten die zeitaufgelösten Lumineszenzmessungen, dass die entwickelten Sm(III)-Systeme für schnelle temperaturabhängige Anwendungen geeignet sind. Die gemessenen Lifetime-Werte lagen überwiegend im Bereich unter 50 µs und damit innerhalb des Bereichs der Zielsetzung [$\tau \leq 50\,\mu s$] für schnelle TSP-Anwendungen. Die Analyse vollständiger Abklingkurven zeigte zudem, dass die Zerfallsprozesse im untersuchten Temperaturbereich durch monoexponentielle Modelle beschrieben werden konnten. Die Rapid-Lifetime-Determination erwies sich außerdem ebenfalls als geeignete Methode zur effizienten und schnelleren Bestimmung der temperaturabhängigen Lifetime. Im Vergleich zur intensitätsbasierten Messmethode zeigte die Lifetime-Methode allerdings geringere relative Temperatursensitivitäten. Es ist wichtig zu beachten, dass sich der gesamte Aufbau der zeitaufgelösten Fluoreszenzlebensdauer-Messung mittels CCD-Kamera in der ersten Testphase befindet und von einem vereinfachten monoexponentiellen Modell ausgegangen ist, weshalb eine kritische Interpretation der Messergebnisse eine externe Validierung

erfordert. Während die Intensitätsmessung somit die sensitivere Messgröße für die untersuchten Systeme darstellte, liefert die Lifetime-Analyse eine wichtige zusätzliche Information über die dynamische Antwortgeschwindigkeit und bestätigt die Eignung von Sm(III) als schnellen TSP.

Abschließend lassen sich aus der Kombination der quantenchemischen Berechnungen und experimentellen Untersuchungen die in Tabelle 18 zusammengefassten Struktur–Eigenschafts-Beziehungen für das Design zukünftiger Sm(III)-basierter TSP-Luminophore ableiten.

Tabelle 18: Zentrale Struktur–Eigenschafts-Beziehungen zwischen quantenchemischen Parametern und experimentellen Sensoreigenschaften der untersuchten Sm(III)-Komplexe

Parameter / Strukturmerkmal	Beobachtete Korrelation	Ableitung für das Ligandendesign
Triplettenergie $E(T_1)$	Variation der Heteroaromaten und Substitutionspositionen führte zu systematischen Änderungen der Triplettenergie.	Elektronische Eigenschaften des Antennenliganden können gezielt durch strukturelle Modifikation eingestellt werden.
Energieabstand $\Delta E(T_1 - {}^4G_{5/2})$	Größere Energieabstände zeigten tendenziell höhere Emissionsintensitäten, jedoch keine alleinige Vorhersagekraft der Sensorleistung.	Ausreichender Energieabstand zur Begrenzung von Rücktransferprozessen, jedoch Betrachtung weiterer Parameter erforderlich.
Zusammenspiel aus Energieabstand und Back-Transfer	Maximale Intensität und maximale Temperatursensitivität wurden nicht gleichzeitig erreicht.	Optimierung erfordert ein ausgewogenes Verhältnis zwischen effizientem Energietransfer, Lumineszenzstabilität und temperaturabhängigem Quenching.

Tabelle 19 zeigt eine Übersicht des vielversprechendsten neuen Komplex und dessen Reproduzierbarkeit mit dem neuen Ligandensystem „3-Thiophen/3-Pyridin“ mit einem ΔE = 2.108 cm^{-1}:

Tabelle 19: Übersicht Versuchsreihe PLM042 und PLM044 [3-Th/3-Py-System]

Matrix	Anregung	PLM042 I(10°C) [cps]	PLM042 S_T (30 °C) [%/K]	PLM044 I(10°C) [cps]	PLM044 S_T (30 °C) [%/K]
PUR	365	4.671	1,08	-	-
PUR	405	8.879	1,19	-	-
PMMA	365	9.144	1,19	11.936	1,13
PMMA	405	9.092	0,92	14.417	0,93
Poly-4-TBS	365	10.867	1,52	12.666	1,36
Poly-4-TBS	405	9.445	1,30	12.367	1,11

6 Ausblick

Die vorliegende Arbeit konnte zeigen, dass die photophysikalischen Eigenschaften von Sm(III)-Komplexen mit N-Heterocyclisch haltigen β-Diketon-Liganden als temperatursensitive Farben durch gezielte Variation der Antennenliganden beeinflusst werden können. Die gewonnenen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen verdeutlichen allerdings auch, dass die Sensorleistung aus dem komplexen Zusammenspiel verschiedener elektronischer und kinetischer Prozesse resultiert. Aufbauend auf den Ergebnissen dieser Arbeit ergeben sich daher mehrere Ansätze zur weiteren Optimierung Sm(III)-basierter TSPs.

Ein zukünftiger Schwerpunkt sollte in der Erweiterung der quantenchemischen Modellierung liegen. Die vorliegenden Berechnungen liefern wertvolle qualitative Informationen über die Triplettenergien und elektronischen Eigenschaften der Liganden, berücksichtigen jedoch nicht die vollständige Koordinationsumgebung des Sm(III)-Ions. Die Modellierung vollständiger Sm(III)-Komplexe unter Einbeziehung expliziter Ligandenkoordination und Lösungsmittel- beziehungsweise Matrixeffekte könnte zukünftig eine präzisere Beschreibung der Energietransferprozesse ermöglichen. Ergänzende Berechnungen von Spin-Bahn-Kopplungen und Energietransferraten könnten darüber hinaus dazu beitragen, die Rolle des Intersystem Crossing und der Sensibilisierungskinetik quantitativ zu bewerten.

Auf der experimentellen Seite wäre eine weiterführende Charakterisierung der entwickelten Komplexe sinnvoll. Insbesondere die Bestimmung der Lumineszenzquantenausbeuten, eine umfassendere Analyse der Komplexzusammensetzung und Ligandenstrukturen (z.B. durch

^{1}H-NMR und Elementaranalyse) könnten dazu beitragen, die erhaltenen molekularen Strukturen besser interpretieren zu können. Darüber hinaus könnten gezielte Untersuchungen zur Schichtmorphologie und zur lokalen Verteilung des Komplexes innerhalb der Polymermatrix zusätzliche Erkenntnisse über matrixbedingte Einflüsse auf Intensität und Temperatursensitivität liefern. Zudem stellen die Effekte des Polymers insbesondere für die Temperatursensitivität einen wichtigen Faktor dar, weshalb auch dabei weiterführende Versuchsreihen mit verschiedenen Polymeren sinnvoll wären. Außerdem sollten die Messungen der Lifetime und die zugehörigen Abklingkurven durch einen externen Messaufbau, wie am DLR Göttingen, wiederholt und validiert werden. Auch Versuche in Hinblick auf die Langzeitstabilität und Rauigkeit bzw. Schichtdicke der Proben sollten für weitere Bewertungen der Systeme durchgeführt werden.

Hinsichtlich des Ligandendesigns bietet insbesondere die gezielte Kombination elektronisch geeigneter Heteroaromaten weiteres Potenzial. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass hohe Emissionsintensität und hohe Temperatursensitivität nicht zwangsläufig durch dieselbe Ligandenstruktur erreicht werden. Zukünftige Entwicklungen sollten daher nicht auf die Maximierung eines einzelnen Parameters abzielen, sondern ein optimiertes energetisches Fenster zwischen effizienter Sm^{3+}-Sensibilisierung, ausreichender Lumineszenzintensität und geeigneter Temperatursensitivität anstreben.

7 Literaturverzeichnis

1. Wang, X.; Wolfbeis, O.S.; Meier, R.J. Luminescent Probes and Sensors for Temperature. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7834, doi:10.1039/c3cs60102a.

2. Liu, T.; Sullivan, J.P.; Asai, K.; Klein, C.; Egami, Y. *Pressure and Temperature Sensitive Paints*; Experimental Fluid Mechanics; Springer International Publishing: Cham, 2021; ISBN 978-3-030-68055-8.

3. Ondrus, V.; Meier, R.J.; Klein, C.; Henne, U.; Schäferling, M.; Beifuss, U. Europium 1,3-Di(Thienyl)Propane-1,3-Diones with Outstanding Properties for Temperature Sensing. *Sens. Actuators Phys.* **2015**, *233*, 434–441, doi:10.1016/j.sna.2015.07.023.

4. Saka, M.; Hasegawa, T. A Technique Utilizing Chemical Reagents for Direct Measurement of Temperature at a Local Area and Its Engineering Applications. *Acta Mech. Sin. Xuebao* **2009**, *25*, 149–160, doi:10.1007/s10409-009-0232-z.

5. Schäferling, M.; Ondrus, V. The Art of Fluorescence Imaging with Chemical Sensors: The Next Decade 2012–2022. *Chemosensors* **2024**, *12*, 31, doi:10.3390/chemosensors12030031.

6. Collier, B.B.; McShane, M.J. Time-Resolved Measurements of Luminescence. *J. Lumin.* **2013**, *144*, 180–190, doi:10.1016/j.jlumin.2013.06.034.

7. Ikami, T.; Fujita, K.; Nagai, H. Influence of Formulations on Characteristics of Ruthenium-Based Temperature-Sensitive Paints. *Sensors* **2022**, *22*, 901, doi:10.3390/s22030901.

8. Kolodner, P.; Tyson, J.A. Microscopic Fluorescent Imaging of Surface Temperature Profiles with 0.01 °C Resolution. *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40*, 782–784, doi:10.1063/1.93258.

9. Kolodner, P.; Tyson, J.A. Remote Thermal Imaging with 0.7-Mm Spatial Resolution Using Temperature-Dependent Fluorescent Thin Flims. *Appl. Phys. Lett.* **1983**, *42*, 117–119, doi:10.1063/1.93766.

10. Campbell, B.; Liu, T.; Sullivan, J. Temperature Sensitive Fluorescent Paint Systems. In Proceedings of the 25th Plasmadynamics and Lasers Conference; American Institute of Aeronautics and Astronautics: Colorado Springs,CO,U.S.A., June 20 1994.

11. Hasegawa, M.; Ohmagari, H.; Tanaka, H.; Machida, K. Luminescence of Lanthanide Complexes: From Fundamental to Prospective Approaches Related to Water- and Molecular-Stimuli. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2022**, *50*, 100484, doi:10.1016/j.jphotochemrev.2022.100484.

12. Guo, X.; Sun, J.; Li, X.; Yin, Y.; Zhou, C.; Su, Z.; Khakhinov, V. Temperature Sensitive Properties and Preparation of Europium Complexes with Double Ligands. *Luminescence* **2021**, *36*, 1476–1482, doi:10.1002/bio.4091.

13. Khalil, G.E.; Lau, K.; Phelan, G.D.; Carlson, B.; Gouterman, M.; Callis, J.B.; Dalton, L.R. Europium Beta-Diketonate Temperature Sensors: Effects of Ligands, Matrix, and Concentration. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 192–206, doi:10.1063/1.1632997.

14. Kozak, M.; Kalota, B.; Tkaczyk, S.; Tsvirko, M. Luminescent Temperature Sensor Material Based on an Eu(III) β-Diketonate Complex Incorporated into Cellulose Triacetate. *J. Appl. Spectrosc.* **2014**, *81*, 678–683, doi:10.1007/s10812-014-9989-3.

15. Tanner, P.A.; Thor, W.; Zhang, Y.; Wong, K.-L. Energy Transfer Mechanism and Quantitative Modeling of Rate from an Antenna to a Lanthanide Ion. *J. Phys. Chem. A* **2022**, *126*, 7418–7431, doi:10.1021/acs.jpca.2c03965.

16. Berry, M.T.; May, P.S.; Xu, H. Temperature Dependence of the Eu^{3+5} D_0 Lifetime in Europium Tris(2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-Heptanedionato). *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9216–9222, doi:10.1021/jp953702x.

17. Nishioka et al., T. Fluorescent Lanthanide Labels with Time-Resolved Fluorometry in DNA Analysis. In *Micro/Nano Technology for Genomics and Proteomics*; Springer, 2006; pp. 437–446 ISBN 978-0-387-25113-9.

18. Hooda, A.; Nehra, K.; Dalal, A.; Singh, S.; Bhagwan, S.; Jakhar, K.; Singh, D. Preparation and Photoluminescent Analysis of Sm3+ Complexes Based on Unsymmetrical Conjugated Chromophoric Ligand. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2022**, *33*, 11132–11142, doi:10.1007/s10854-022-08089-w.

19. Latvaa, M.; Takalob, H.; Mukkala, V.-M.; Rodriguez-Ubisd, J.C.; Kankarea, J. Correlation between the Lowest Triplet State Energy Level of the Ligand and Lanthanide(II1) Luminescence Quantum Yield.

20. Carlotto, S.; Babetto, L.; Rancan, M.; Bottaro, G.; Casarin, M.; Armelao, L. How to Get Deeper Insights into the Optical Properties of Lanthanide Systems: A Computational Protocol from Ligand to Complexes. *Pure Appl. Chem.* **2023**, *95*, 671–682, doi:10.1515/pac-2023-0118.

21. Hasegawa, Y.; Kitagawa, Y.; Nakanishi, T. Effective Photosensitized, Electrosensitized, and Mechanosensitized Luminescence of Lanthanide Complexes. *NPG Asia Mater.* **2018**, *10*, 52–70, doi:10.1038/s41427-018-0012-y.

22. Arrué, L.; Santoyo-Flores, J.; Pizarro, N.; Zarate, X.; Páez-Hernández, D.; Schott, E. The Role Played by Structural and Energy Parameters of β-Diketones Derivatives as Antenna Ligands in Eu(III) Complexes. *Chem. Phys. Lett.* **2021**, *773*, 138600, doi:10.1016/j.cplett.2021.138600.

23. Rohr, F. Development of a Temperature-Sensitive Paint - Eu3+ and Sm3+ Complexes for a Temperature Range 0 - 60°C and a Short Lifetime 2023.

24. Bünzli, J.-C.G. On the Design of Highly Luminescent Lanthanide Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293–294*, 19–47, doi:10.1016/j.ccr.2014.10.013.

25. Redhu, S.; Singh, D.; Hooda, A.; Dalal, A.; Aggarwal, V.; Jakhar, K.; Kumar, S.; Singh Malik, R.; Kumar, P.; Sindhu, J. Synthesis and Photoluminescent Studies of Orange–Red Emissive Samarium(III) Complexes with 1,1,1-Trifluoro-5,5-Dimethyl-2,4-Hexanedione and 2,2′-Bipyridine and Its Distinctive Analogous. *Inorganica Chim. Acta* **2024**, *572*, 122306, doi:10.1016/j.ica.2024.122306.

26. Riedel moderne Anorganik. In *Riedel Moderne Anorganische Chemie*; Riedel, E., Meyer, H.-J., Eds.; De Gruyter, 2023; p. V–VI ISBN 978-3-11-079022-1.

27. Nielsen, V.R.M.; Sørensen, T.J. Electronic Energy Levels and Optical Spectra of Trivalent Lanthanide Ions in Water – Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), and Yb(III). *Nat. Commun.* **2025**, *16*, 10754, doi:10.1038/s41467-025-65784-y.

28. Chauhan, A.; Langyan, R. Preparation, Characterization and Luminescence Behavior of Some Samarium Complexes. *Rare Met.* **2021**, *40*, 2618–2626, doi:10.1007/s12598-020-01552-9.

29. Nehra, K.; Dalal, A.; Hooda, A.; Saini, R.K.; Singh, D.; Kumar, S. Synthesis and Photoluminescence Characterization of the Complexes of Samarium Dibenzoylmethanates with 1,10-Phenanthroline Derivatives. *Polyhedron* **2022**, *217*, 115730, doi:10.1016/j.poly.2022.115730.

30. Jüstel, T.; Schwung, S. *Leuchtstoffe, Lichtquellen, Laser, Lumineszenz*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2016; ISBN 978-3-662-48454-8.

31. Khalid, A.H.; Kontis, K. Thermographic Phosphors for High Temperature Measurements: Principles, Current State of the Art and Recent Applications. *Sensors* **2008**, *8*, 5673–5744, doi:10.3390/s8095673.

32. Valeur, B. Molecular Fluorescence Principles and Applications. *Mol. Fluoresc.* **2001**.

33. Beljonne, D.; Shuai, Z.; Pourtois, G.; Bredas, J.L. Spin−Orbit Coupling and Intersystem Crossing in Conjugated Polymers: A Configuration Interaction Description. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3899–3907, doi:10.1021/jp010187w.

34. Wang, X.F.; Periasamy, A.; Herman, B.; Coleman, D.M. Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy (FLIM): Instrumentation and Applications. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1992**, *23*, 369–395, doi:10.1080/10408349208051651.

35. Hilborn, R.C. Einstein Coefficients, Cross Sections, *f* Values, Dipole Moments, and All That. *Am. J. Phys.* **1982**, *50*, 982–986, doi:10.1119/1.12937.

36. Judd, B.R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 750–761, doi:10.1103/PhysRev.127.750.

37. Ofelt, G.S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 511–520, doi:10.1063/1.1701366.

38. Strickler, S.J.; Berg, R.A. Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 814–822, doi:10.1063/1.1733166.

39. Meijerink, A.; Blasse, G.; Sytsma, J.; De Mello Donega, C.; Ellens, A. Electron-Phonon Coupling in Rare Earth Compounds. *Acta Phys. Pol. A* **1996**, *90*, 109–119, doi:10.12693/APhysPolA.90.109.

40. van Dijk, J.M.F. Derivation of the Relation Between Non-Radiative and Radiative Decay Rates in Rare-Earth Ions with Comparison to Experimental Energy Gap Parameters and the Consequences for Non-Radiative Selection Rules. *J. Lumin.* **1981**, *24–25*, 705–708.

41. Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871, doi:10.1103/PhysRev.136.B864.

42. Kohn, W.; Sham, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138, doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.

43. *Time-Dependent Density Functional Theory*; Marques, M.A.L., Ullrich, C.A., Nogueira, F., Rubio, A., Burke, K., Gross, E.K.U., Eds.; Lecture Notes in Physics; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2006; Vol. 706; ISBN 978-3-540-35422-2.

44. Jacquemin, D.; Perpète, E.A.; Ciofini, I.; Adamo, C. Accurate Simulation of Optical Properties in Dyes. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 326–334, doi:10.1021/ar800163d.

45. Liu, Y.; Li, Z.; Huang, S.; Shao, W.; Kong, X.; Hu, Z.; Wu, W.; Tan, H. The Performance of Organic Dyes in Dye-Sensitized Solar Cells: From Theoretical Calculation to Experiment. *Dyes Pigments* **2024**, *222*, 111846, doi:10.1016/j.dyepig.2023.111846.

46. Laurent, A.D.; Jacquemin, D. TD-DFT Benchmarks: A Review. *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 2019–2039, doi:10.1002/qua.24438.

47. Amat, A.; Miliani, C.; Romani, A.; Fantacci, S. DFT/TDDFT Investigation on the UV-Vis Absorption and Fluorescence Properties of Alizarin Dye. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 6374–6382, doi:10.1039/C4CP04728A.

48. Zheng, D.; Yuan, X.-A.; Ma, J. Rationalization of pH-Dependent Absorption Spectrum of *o*-Methyl Red in Aqueous Solutions: TD-DFT Calculation and Experiment Study. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2016**, *32*, 290–300, doi:10.3866/PKU.WHXB201512072.

49. Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297, doi:10.1039/b508541a.

50. Lausch, K.N.; Haouari, R.E.; Trzewik, D.; Behler, J. Impact of the Damping Function in Dispersion-Corrected Density Functional Theory on the Properties of Liquid Water. arXiv **2025**, arXiv:2506.20371. https://doi.org/10.48550/arXiv.2506.20371

51. Neese, F.; Wennmohs, F.; Hansen, A.; Becker, U. Efficient, Approximate and Parallel Hartree–Fock and Hybrid DFT Calculations. A 'Chain-of-Spheres' Algorithm for the Hartree–Fock Exchange. *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109, doi:10.1016/j.chemphys.2008.10.036.

52. Guzmán-Silva, R.E.; Salas-Juárez, Ch.J.; Scanda, K.; Olguín, J.C.G.; Salazar-Medina, A.J.; Soberanes, Y.; Guzman-Mendoza, J. Comparative Luminescent Performance of Eu3+ and Tb3+ Phthalate Complexes: Effect of the Triplet–5D0/5D4 Energy Gap. *MRS Adv.* **2026**, *11*, 731–736, doi:10.1557/s43580-026-01569-9.

53. Abd-alhamed, H.; Keshe, M.; Alabaas, R. The Chemical Organic Reactions of β-Diketones to Prepare Different β-Diketone Derivatives, Their Properties and Its Applications: A Review. *Results Chem.* **2024**, *12*, 101860, doi:10.1016/j.rechem.2024.101860.

54. Bruice, P.Y. *Organisch Chemie*; 5., aktualisierte Auflage.; Pearson Studium: München; ISBN 978-3-8273-7195-8.

55. De Gonzalo, G.; Alcántara, A.R. Recent Developments in the Synthesis of β-Diketones. *Pharmaceuticals* **2021**, *14*, 1043, doi:10.3390/ph14101043.

56. Sager, W.F.; Filipescu, N.; Serafin, F.A. Substituent Effects on Intramolecular Energy Transfer. I. Absorption and Phosphorescence Spectra of Rare Earth ß-Diketone Chelates. *J. Phys. Chem.*

57. Prejanò, M.; Marino, T. Structural and Electronic Properties of 1,10-Phenantroline Derivatives in Complex with Sm, Gd and Tm Lanthanides: Insights from Calculations. *Inorganica Chim. Acta* **2024**, *570*, 122157, doi:10.1016/j.ica.2024.122157.

58. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*; 6th ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2009; ISBN 978-0-471-74339-2.

59. Kraka, E.; Freindorf, M. Characterizing the Metal–Ligand Bond Strength via Vibrational Spectroscopy: The Metal–Ligand Electronic Parameter (MLEP). In *New Directions in the Modeling of Organometallic Reactions*; Lledós, A., Ujaque, G., Eds.; Topics in Organometallic Chemistry; Springer International Publishing: Cham, 2020; Vol. 68, pp. 227–269 ISBN 978-3-030-56996-9.

60. Nakamoto, K.; McCarthy, P.J.; Martell, A.E. Metal - Oxygen Stretching Frequencies in the Metal Chelate Compounds of ß -Diketones. *Nature* **1959**, *183*, 459–460, doi:10.1038/183459a0.

61. Borsdorf, R.; Scholz, M. *Spektroskopische Methoden (IR, UV/ VIS) in der organischen Chemie*; De Gruyter, 1989; ISBN 978-3-11-264838-4.

62. Nehra, K.; Dalal, A.; Hooda, A.; Bhagwan, S.; Saini, R.K.; Mari, B.; Kumar, S.; Singh, D. Lanthanides β-Diketonate Complexes as Energy-Efficient Emissive Materials: A Review. *J. Mol. Struct.* **2022**, *1249*, 131531, doi:10.1016/j.molstruc.2021.131531.

63. Metlina, D.A.; Metlin, M.T.; Korshunov, V.M.; Gontcharenko, V.E.; Avetisov, R.I.; Kiskin, M.A.; Belousov, Y.A.; Taydakov, I.V. Exploring the Luminescent and Thermometric Potentials of Samarium(III) Diketonate Complexes with Extended Fluoroalkyl Chains. *Dalton Trans.* **2025**, *54*, 3812–3826, doi:10.1039/D4DT03262D.

64. Luminescent Materials. In *Luminescent Materials*; Brik, M.G., Srivastava, A.M., Eds.; De Gruyter, 2023; p. V–VI ISBN 978-3-11-060787-1.

65. Dorenbos, P. Thermal Quenching of Lanthanide Luminescence *via* Charge Transfer States in Inorganic Materials. *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11*, 8129–8145, doi:10.1039/D2TC04439K.

66. Hebbink, G.A. *Luminescent Materials Based on Lanthanide Ions: Basic Properties and Application in NIR-LEDs and Optical Amplifiers*; Twente University Press: Enschede, 2002; ISBN 978-90-365-1786-7.

67. Sandler, I.; Harper, J.B.; Ho, J. Explanation of Substituent Effects on the Enolization of β-Diketones and β-Ketoesters. *J. Chem. Educ.* **2021**, *98*, 1043–1048, doi:10.1021/acs.jchemed.0c01076.

68. Nechaev, M.S. Pyridine-, Pyridazine-, Pyrimidine-, and Pyrazine-Derived Carbenes as Ligands for Transition-Metal Complexes: Perspectives from DFT Calculations. *Organometallics* **2023**, *42*, 803–815, doi:10.1021/acs.organomet.3c00018.

69. Chan, S.P.; Fuller, Z.J.; Demas, J.N.; DeGraff, B.A. Optimized Gating Scheme for Rapid Lifetime Determinations of Single-Exponential Luminescence Lifetimes. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 4486–4490, doi:10.1021/ac0102361.

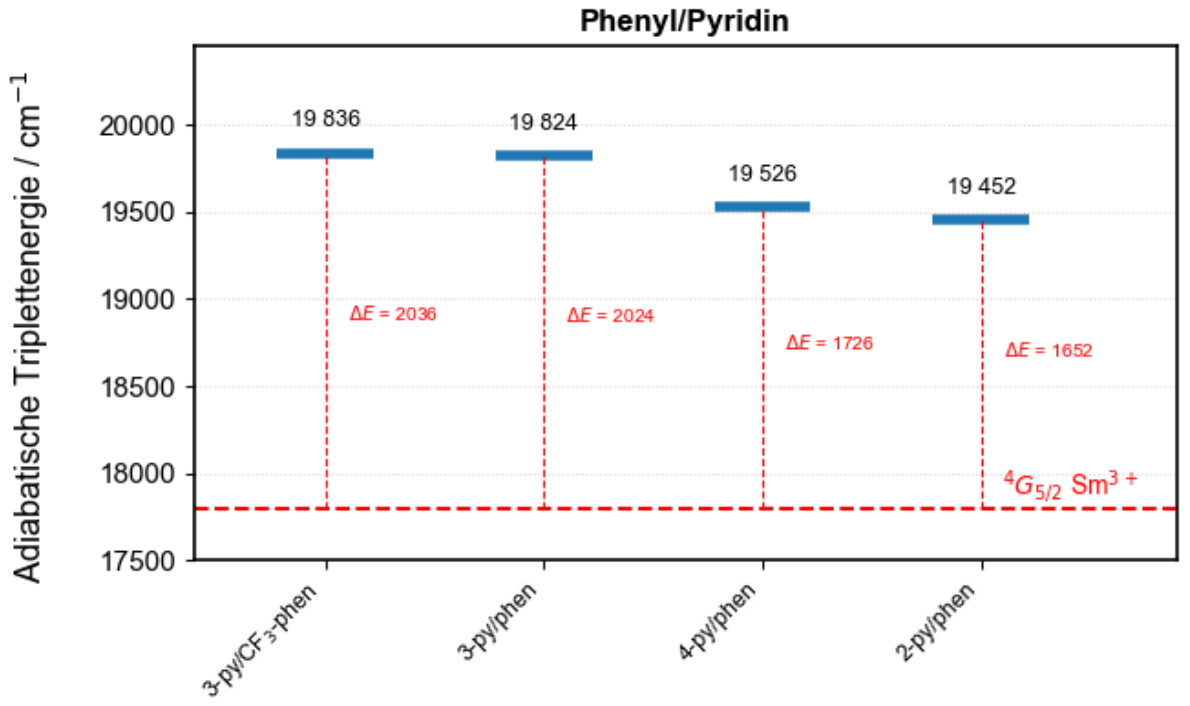
70. Basu, B.B.J.; Vasantharajan, N. Temperature Dependence of the Luminescence Lifetime of a Europium Complex Immobilized in Different Polymer Matrices. *J. Lumin.* **2008**, *128*, 1701–1708, doi:10.1016/j.jlumin.2008.03.024.

71. El-Sayed, M.A. Spin—Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834–2838, doi:10.1063/1.1733610.

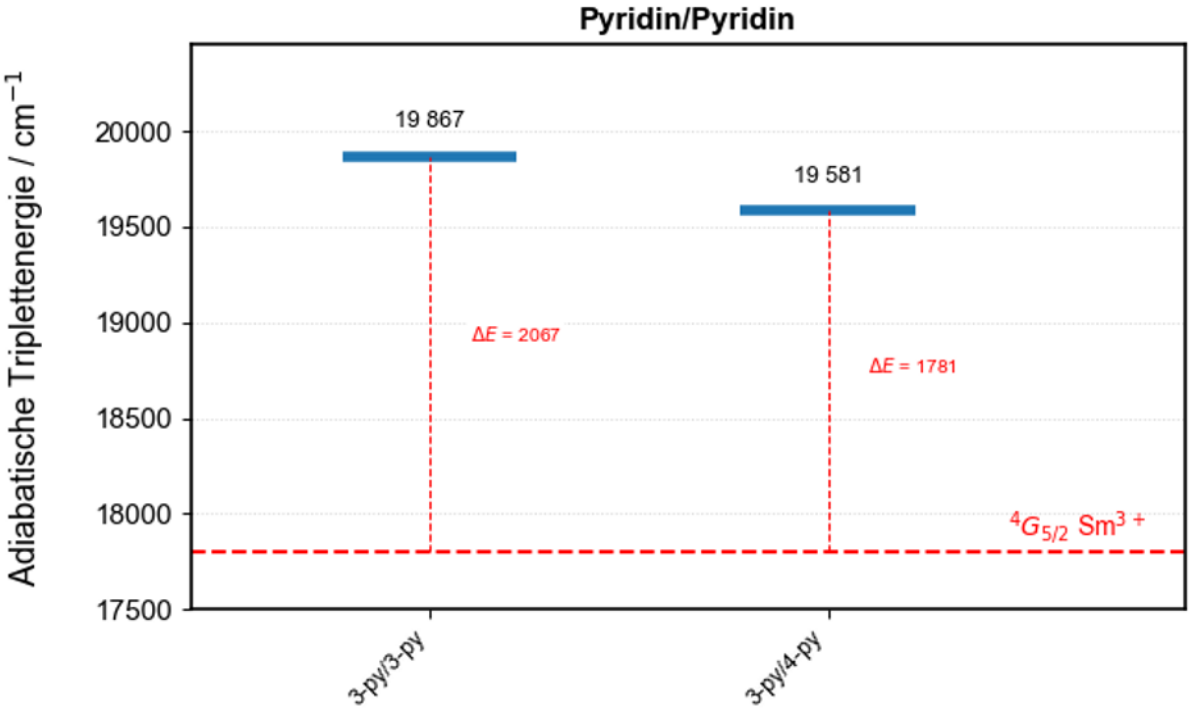
72. Yu, J.; Ma, H.; Huang, W.; Liang, Z.; Zhou, K.; Lv, A.; Li, X.-G.; He, Z. Purely Organic Room-Temperature Phosphorescence Endowing Fast Intersystem Crossing from Through-Space Spin–Orbit Coupling. *JACS Au* **2021**, *1*, 1694–1699, doi:10.1021/jacsau.1c00290.

8 Anhang

8.1 Energieniveaudiagramme T_1-Energien β-Dikteton Liganden

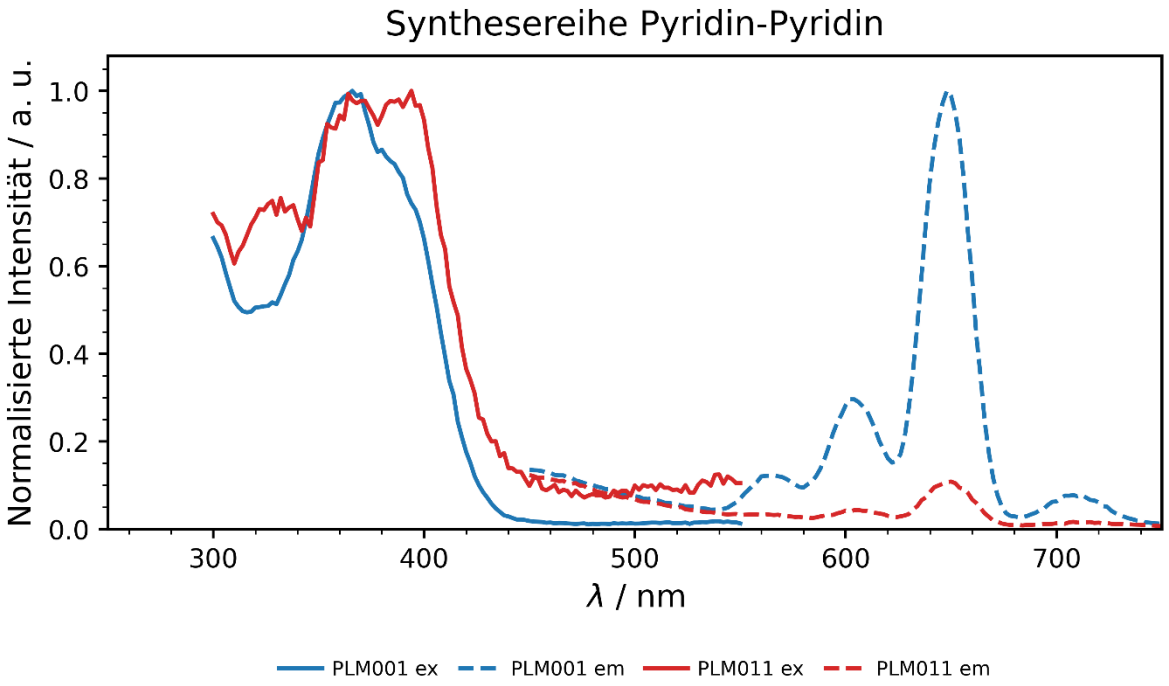


A1: Berechnete adiabatische Triplettenergien $E(T_1)$ auf B3LYP-Level der untersuchten Phenyl/Pyridin-β-Diketon-Liganden im Vergleich zum emissiven $^4G_{5/2}$-Niveau des Sm^{3+}-Ions bei $17\,800\ cm^{-1}$. Die rot gestrichelten Linien kennzeichnen die jeweiligen Energieabstände ΔE (T_1 – $^4G_{5/2}$) / cm^{-1}

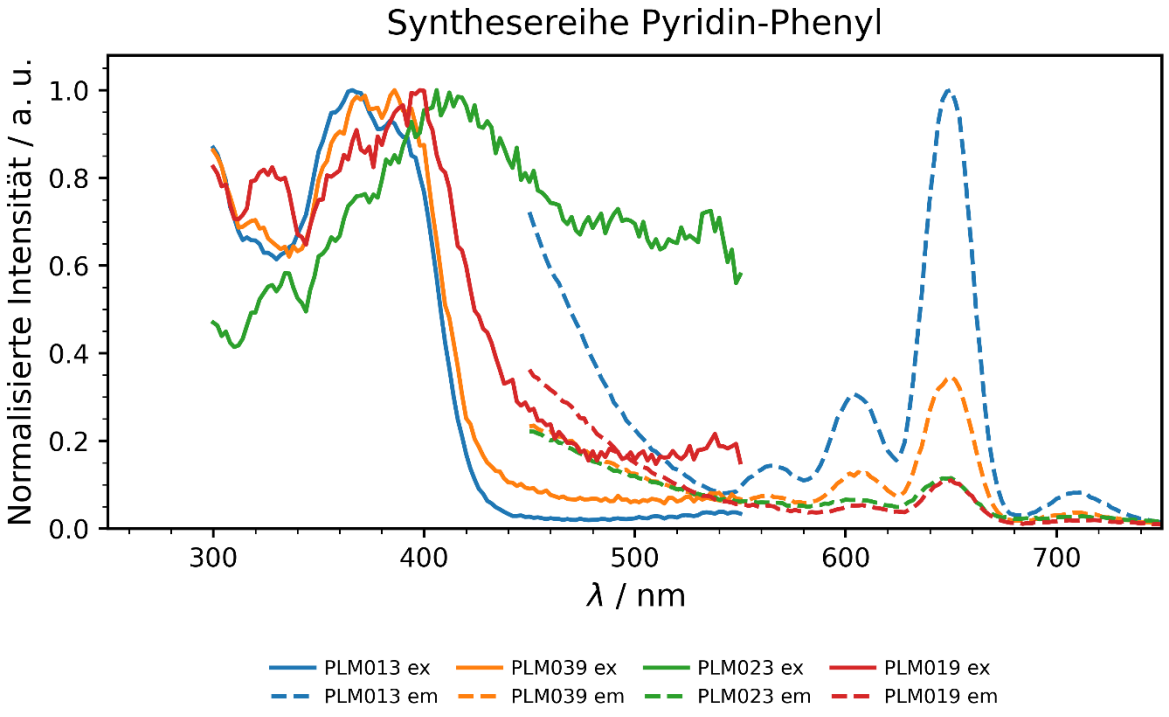


A2: Berechnete adiabatische Triplettenergien $E(T_1)$ auf B3LYP-Level der untersuchten Pyridin/Pyridin-β-Diketon-Liganden im Vergleich zum emissiven $^4G_{5/2}$-Niveau des Sm^{3+}-Ions bei $17\,800\ cm^{-1}$. Die rot gestrichelten Linien kennzeichnen die jeweiligen Energieabstände ΔE (T_1 – $^4G_{5/2}$) / cm^{-1}

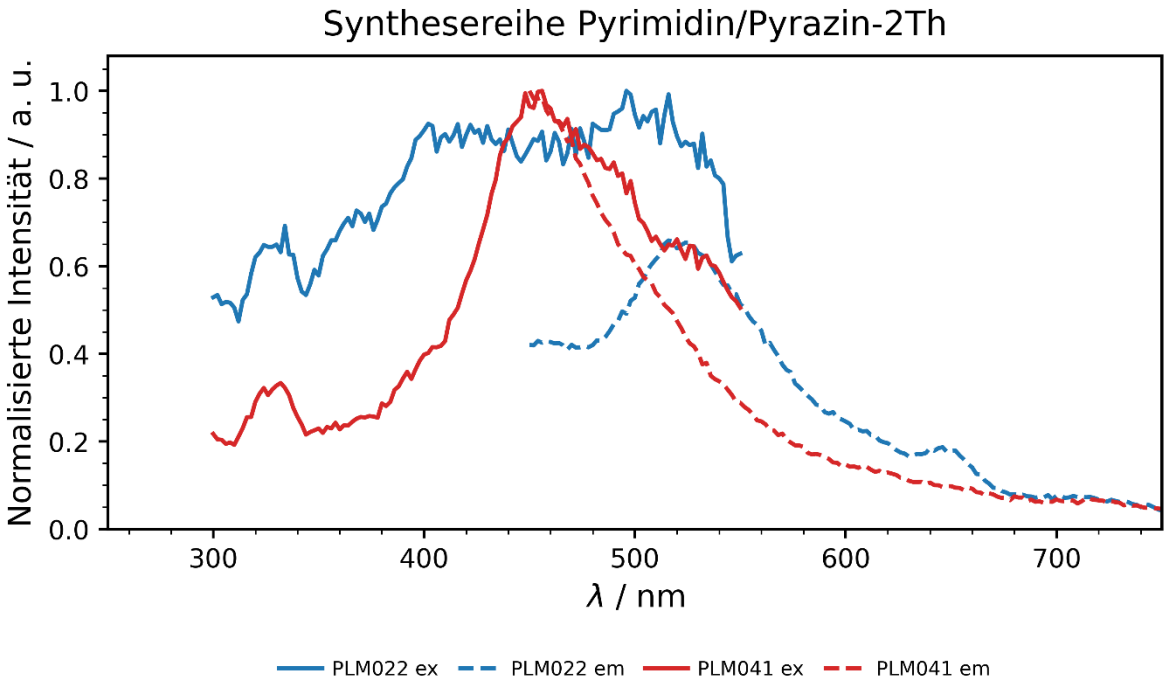
8.2 Anregungs- und Emissionsspektren



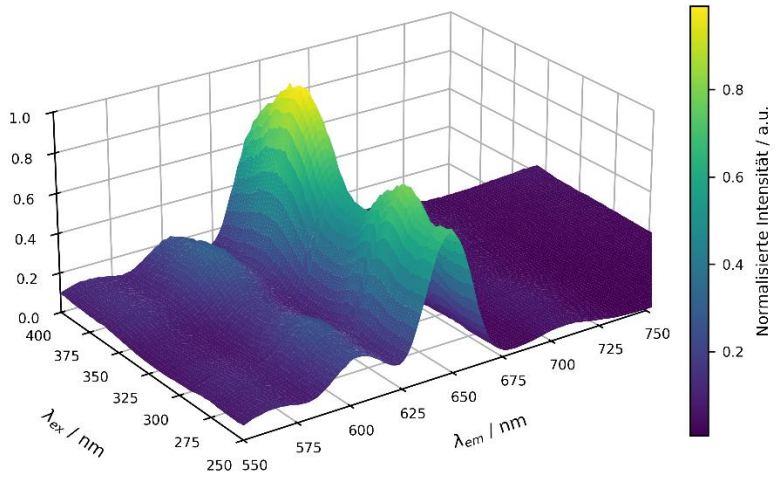
A3: Anregungs- und Emissionsspektren der Sm(III)-Komplexreihe Pyridin-Pyridin (c = 0,25 mmol/l).



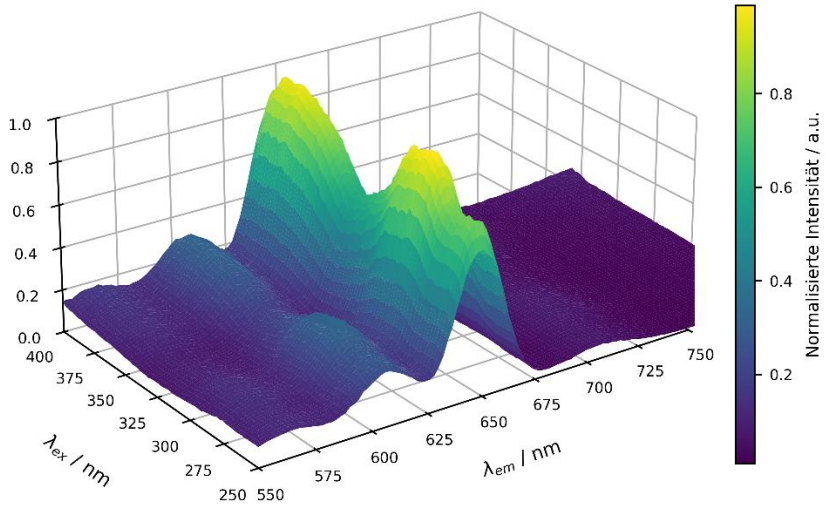
A4: Anregungs- und Emissionsspektren der Sm(III)-Komplexreihe Pyridin-Phenyl (c = 0,25 mmol/l).



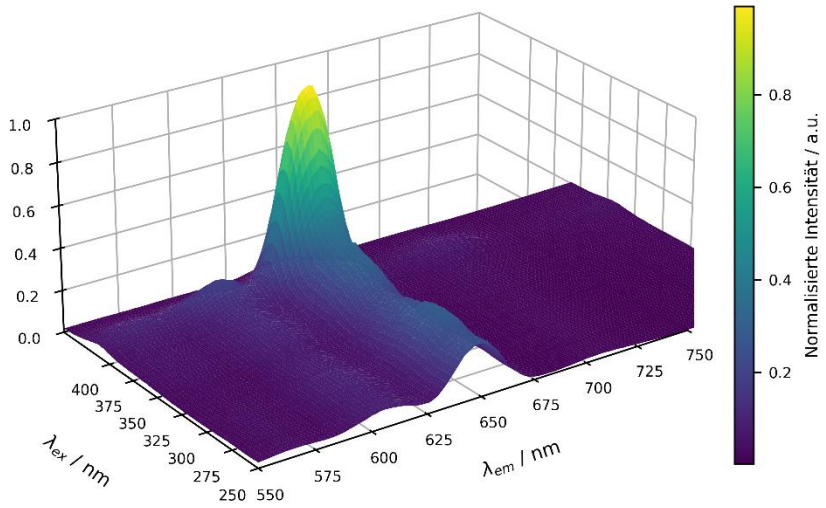
A5: Anregungs- und Emissionsspektren der Sm(III)-Komplexreihe Pyridin-Pyrimidin/Pyrazin (c = 0,25 mmol/l).



A6: 3D-Anregungs- und Emissionsspektrum des Sm(III)-Komplexes PLM001 (c = 0,25 mmol/l).

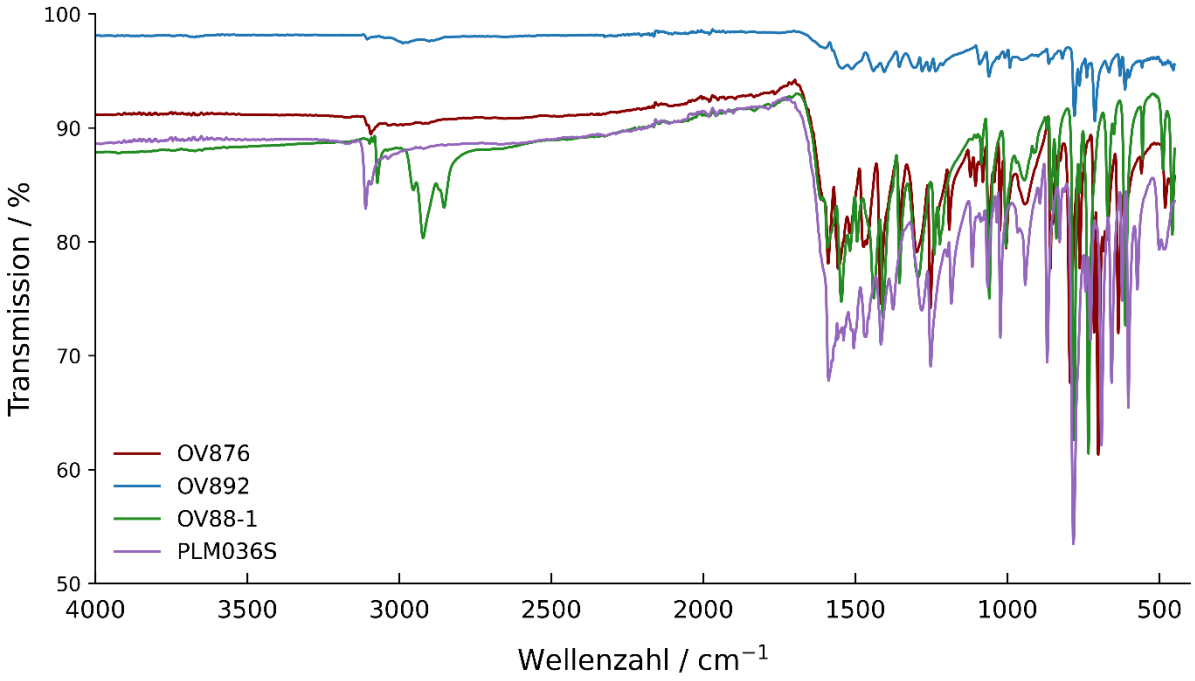


A7: 3D-Anregungs- und Emissionsspektrum des Sm(III)-Komplexes PLM013 (c = 0,25 mmol/l).

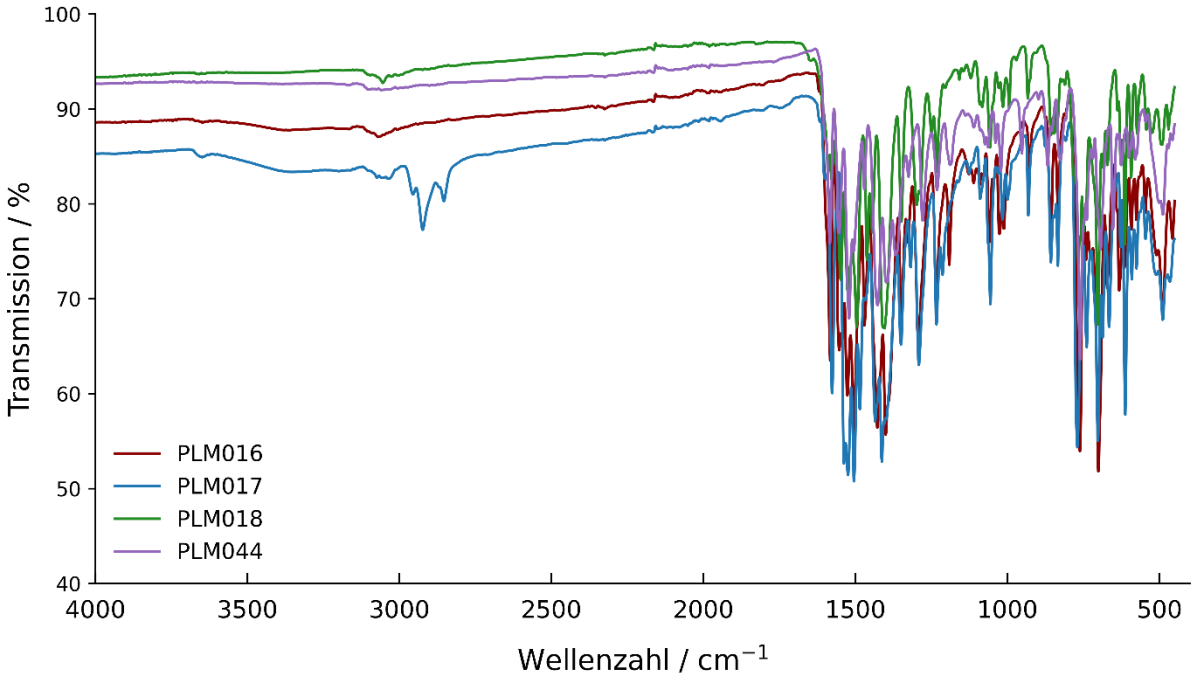


A8: 3D-Anregungs- und Emissionsspektrum des Sm(III)-Komplexes PLM044 (c = 0,25 mmol/l).

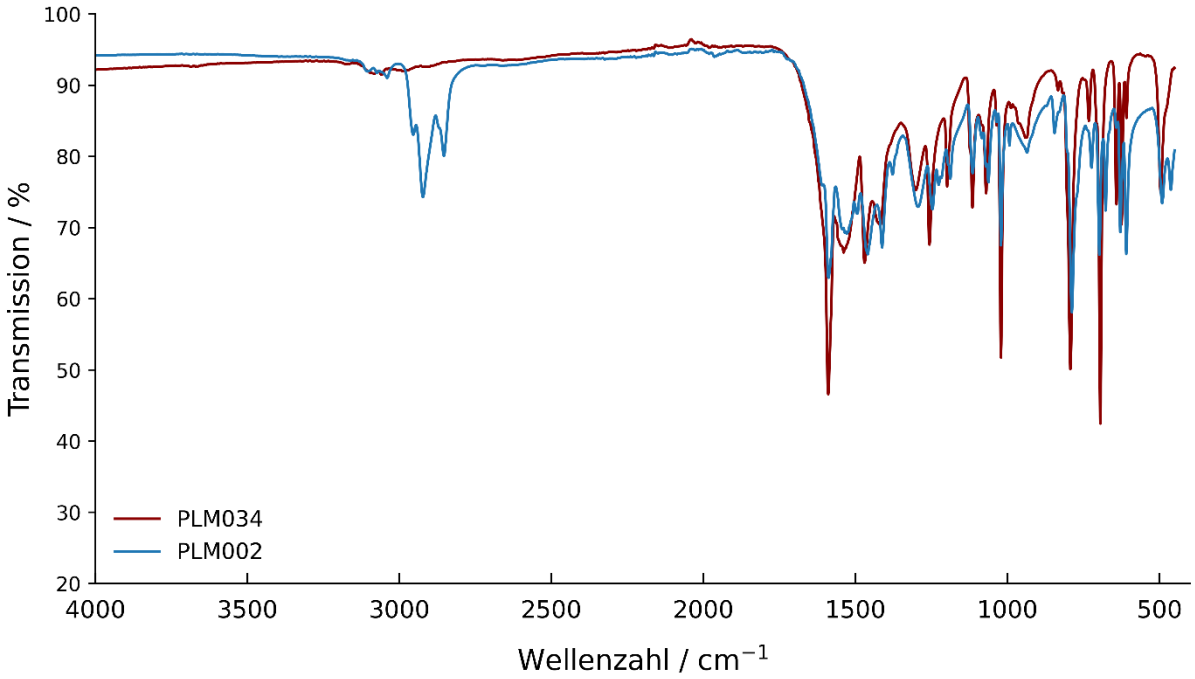
8.3 IR-Spektren



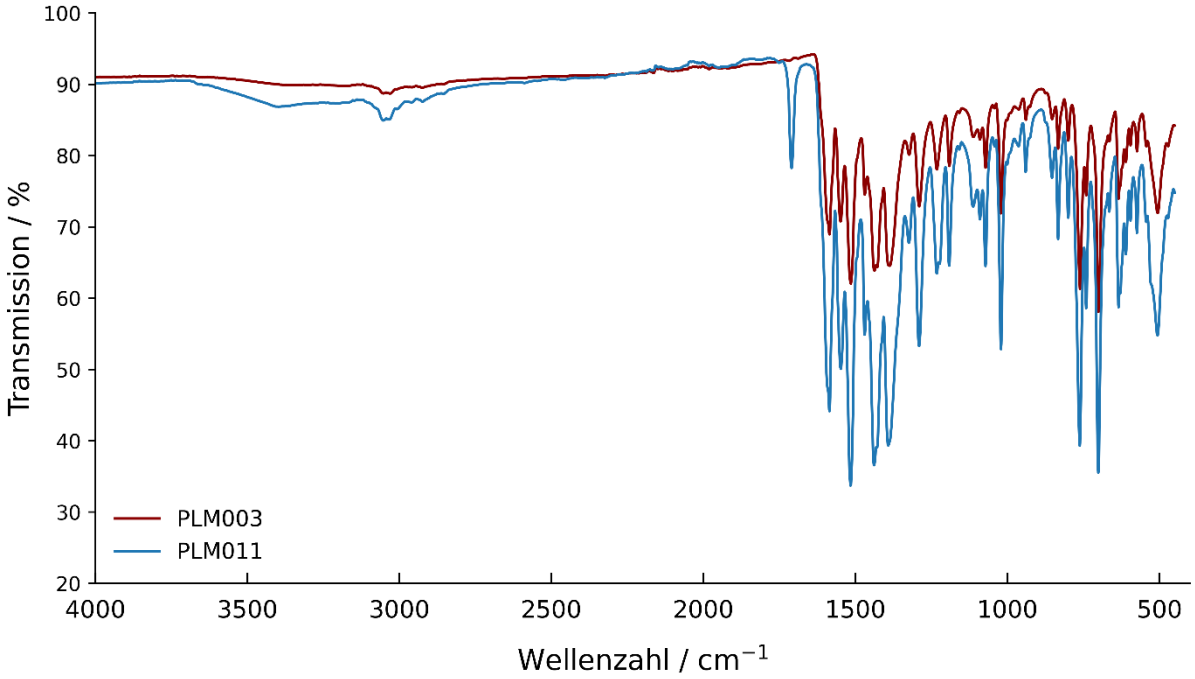
A9: FT-IR-Spektren Ligandenklasse: Pyridin/Thiophen



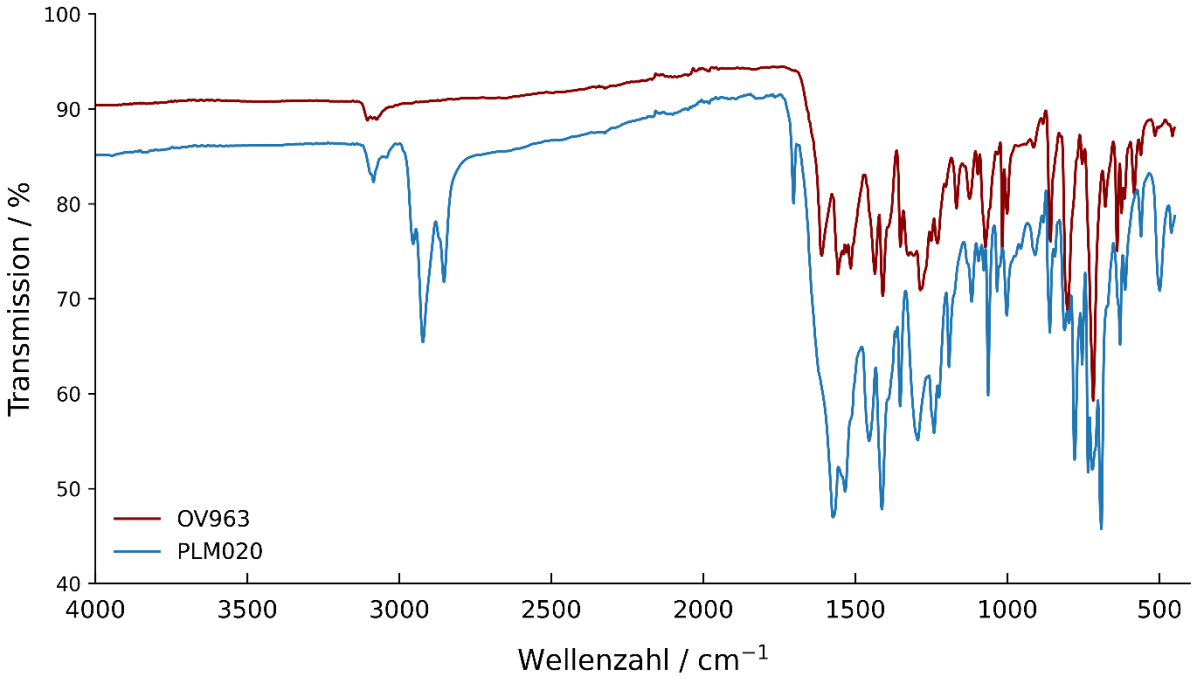
A10: FT-IR-Spektren Sm(III)-Komplexklasse: Pyridin/Thiophen + Bphen



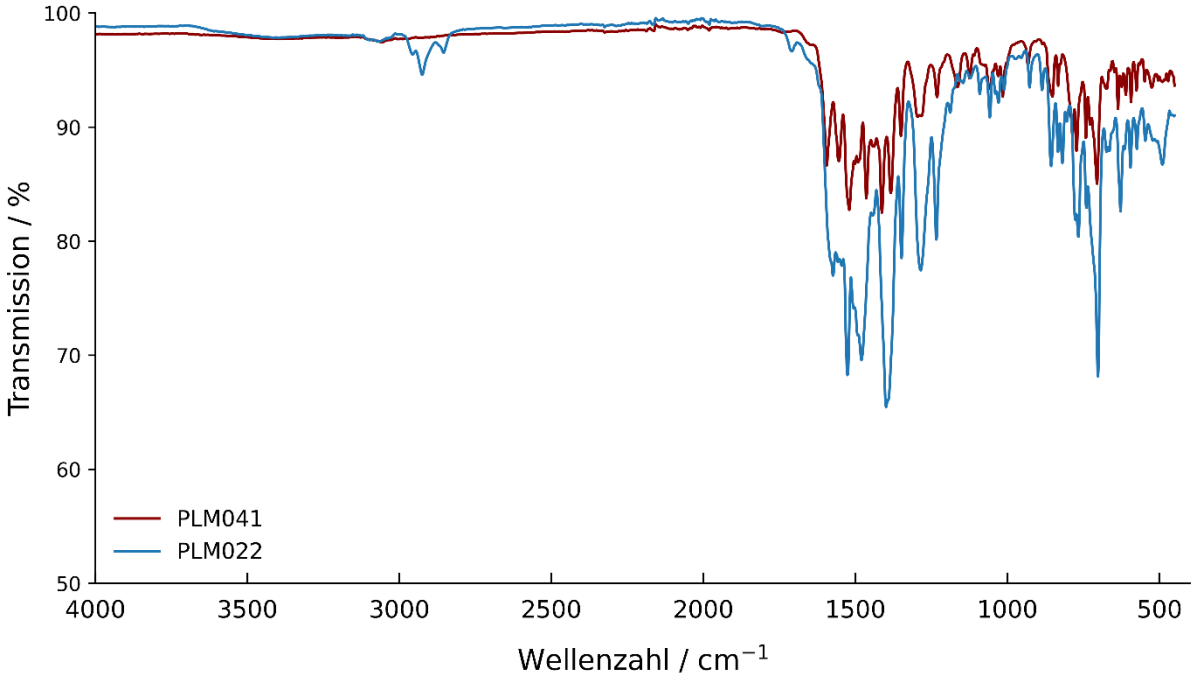
A11: FT-IR-Spektren Ligandenklasse: Pyridin/Pyridin



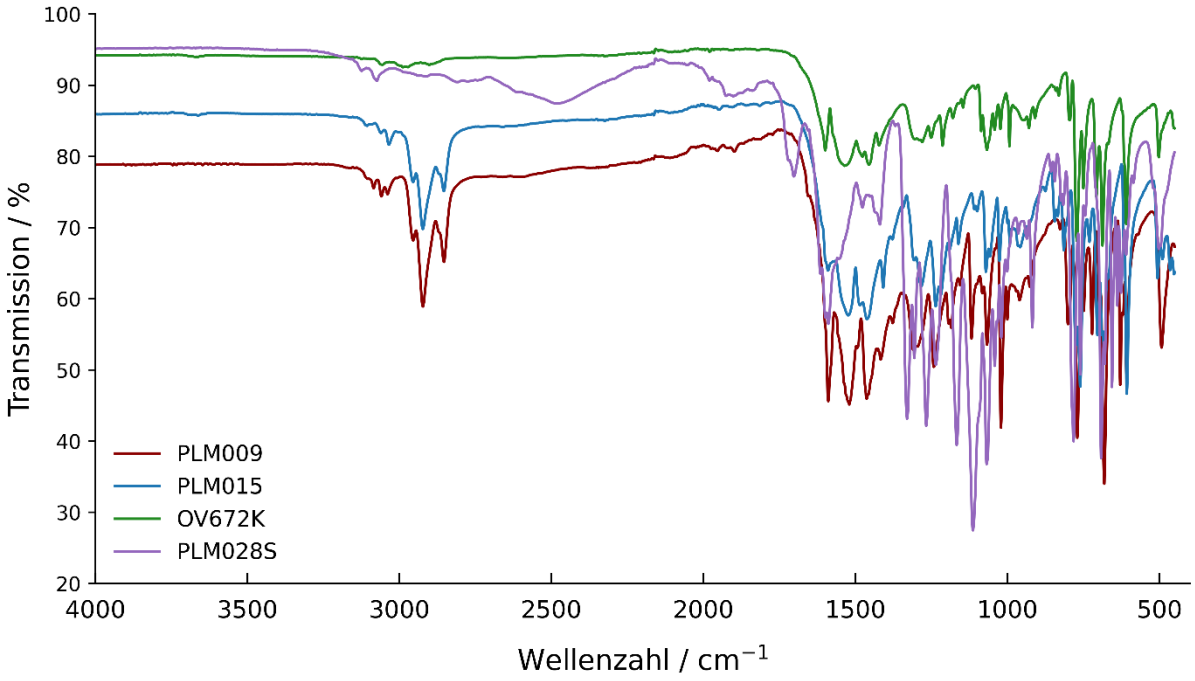
A12: FT-IR-Spektren Sm(III)-Komplexklasse: Pyridin/Pyridin + Bphen



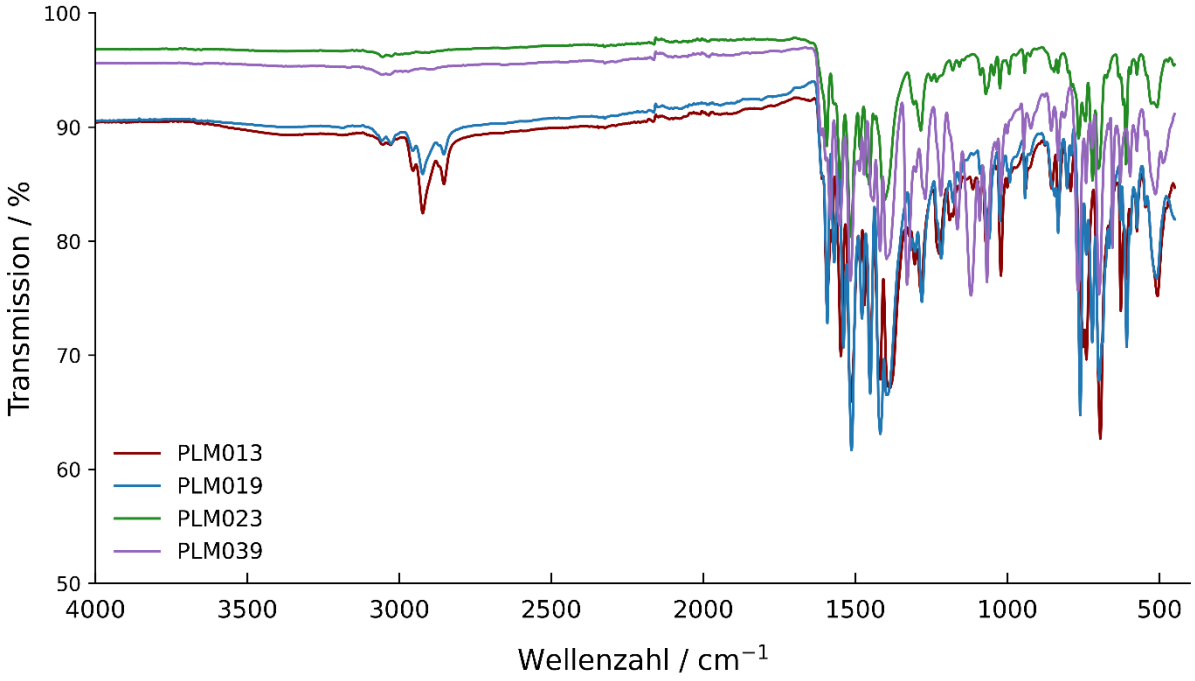
A13: FT-IR-Spektren Ligandenklasse: Pyridin/Pyrazin/Pyrimidin



A14: FT-IR-Spektren Sm(III)-Komplexklasse: Pyridin/Pyrazin/Pyrimidin + Bphen



A15: FT-IR-Spektren Ligandenklasse: Pyridin/Phenyl

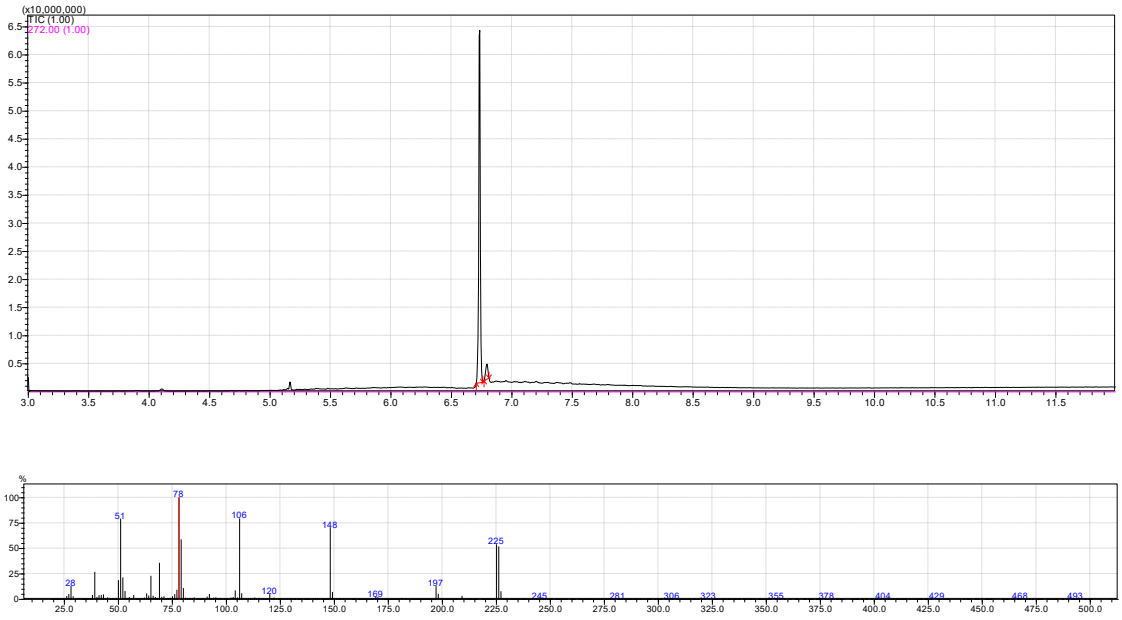


A16: FT-IR-Spektren Sm(III)-Komplexklasse: Pyridin/Phenyl + Bphen

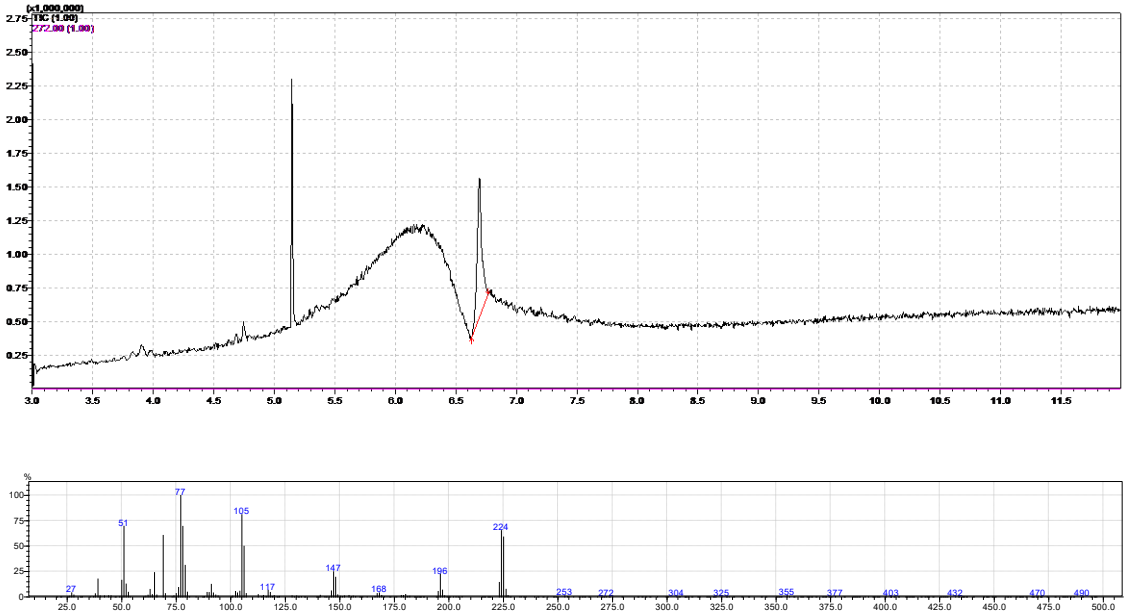
8.4 GC-Chromatogramme und Massenspektren

Tab. 1: Übersicht der gaschromatographischen und massenspektrometrischen Charakterisierung der synthetisierten β-Diketon-Liganden beschreibt die berechnete molare Masse des Liganden, die Retentionszeit des Hauptsignals und dessen relative Flächenintegration.

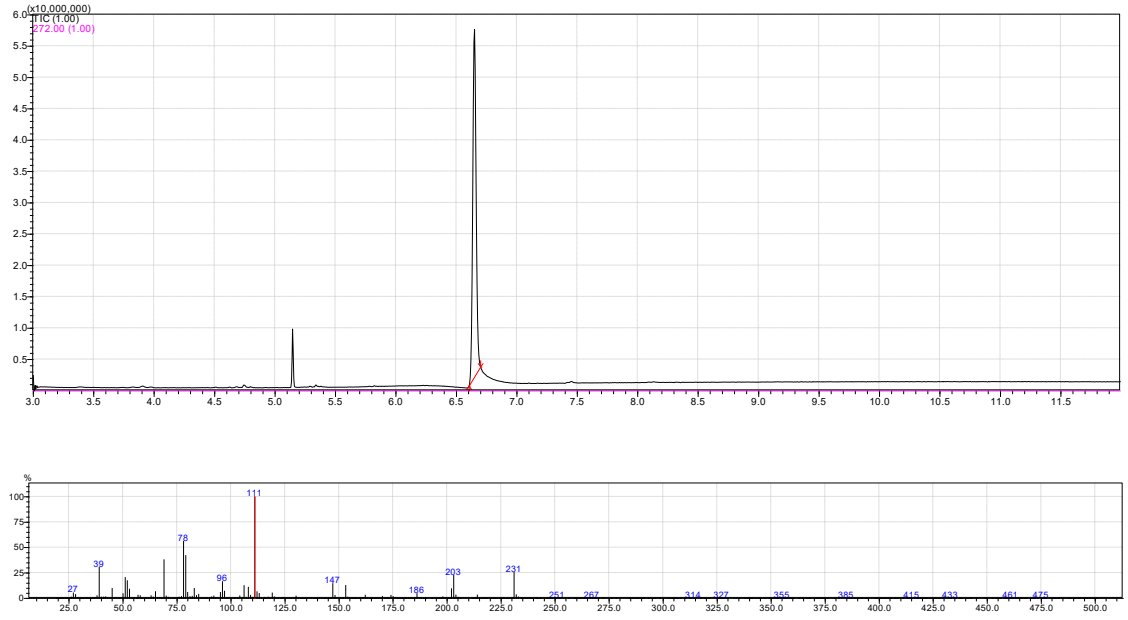
Ligand	R^1	R^2	M_{Lcalc} [g mol^{-1}]	t_R [min]	A_R [%]
PLM002	4-Pyridin	4-Pyridin	224,26	6,73	94,12
PLM009	Phenyl	3-Pyridin	223,27	6,69	100,00
PLM015	Phenyl	4-Pyridin	224,26	6,64	99,29
OV672K	Phenyl	2-Pyridin	224,26	6,57	100,00
OV876	3-Pyridin	2-Thiophen	230,29	6,76	100,00
OV892	4-Pyridin	2-Thiophen	230,29	6,65	100,00
PLM036	3-Pyridin	3-Thiophen	230,29	6,65	94,66
PLM020	Pyrimidin	2-Thiophen	231,29	6,63	59,77
OV963	Pyrazin	2-Thiophen	231,29	6,58	96,70
PLM028	CF_3-Phenyl	3-Pyridin	292	6,44	97,43
OV88-1	2-Pyridin	2-Thiophen	230,29	6,69	100,00
OV309	3-Pyridin	3-Pyridin	224,26	6,92	93,79



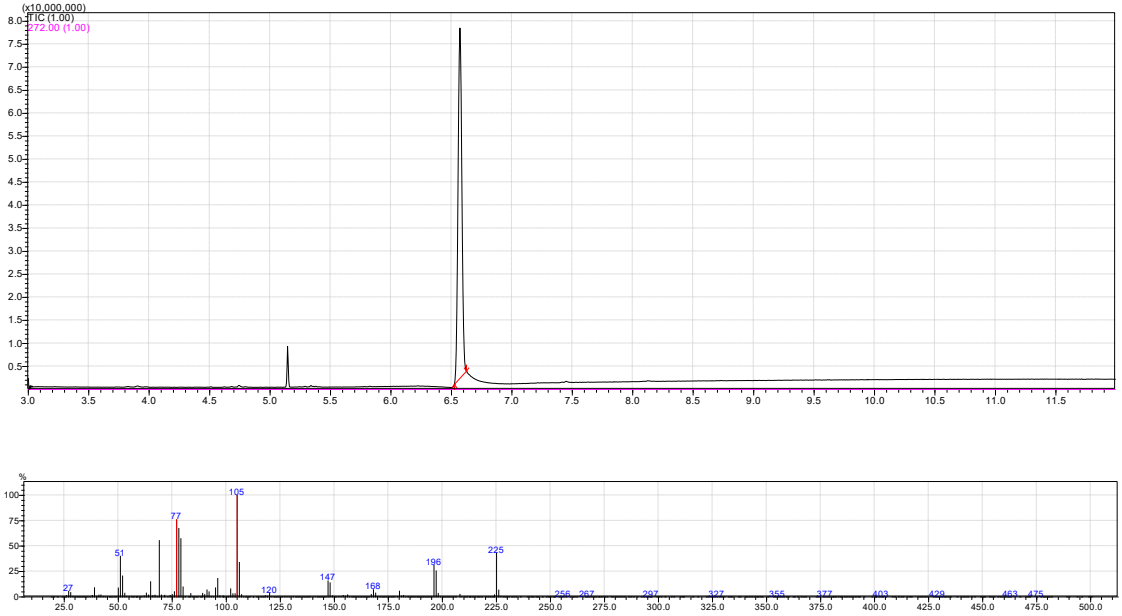
A17: GC-Chromatogramm (oben) und Massenspektrum des Hauptsignals (unten) des ß-Diketon-Liganden PLM002 (c = 200 mg/L)



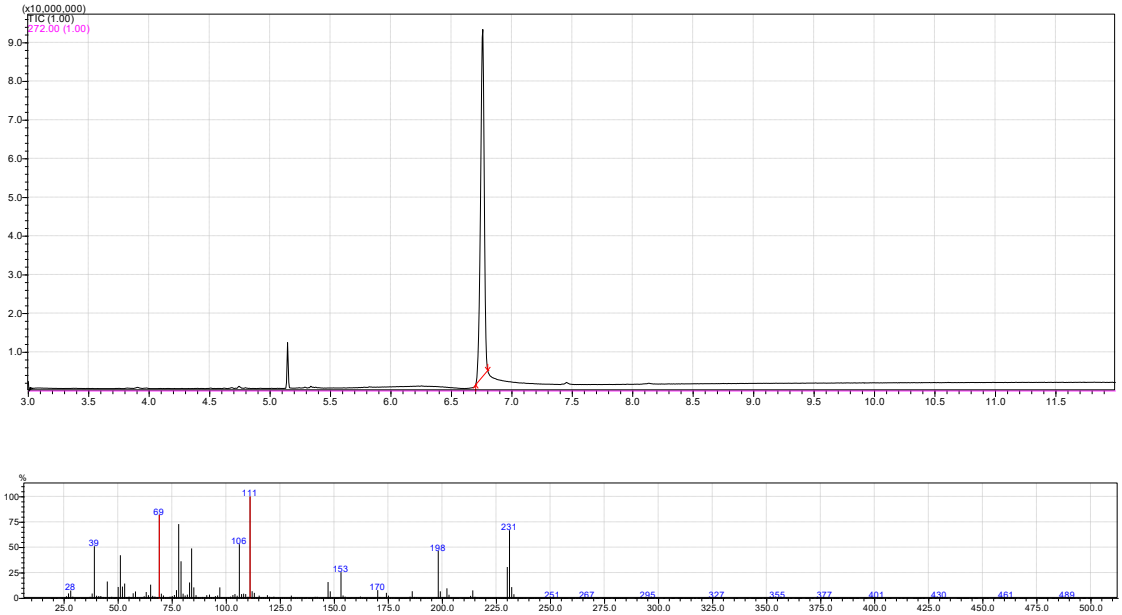
A18: GC-Chromatogramm (oben) und Massenspektrum des Hauptsignals (unten) des ß-Diketon-Liganden PLM009 (c = 200 mg/L)



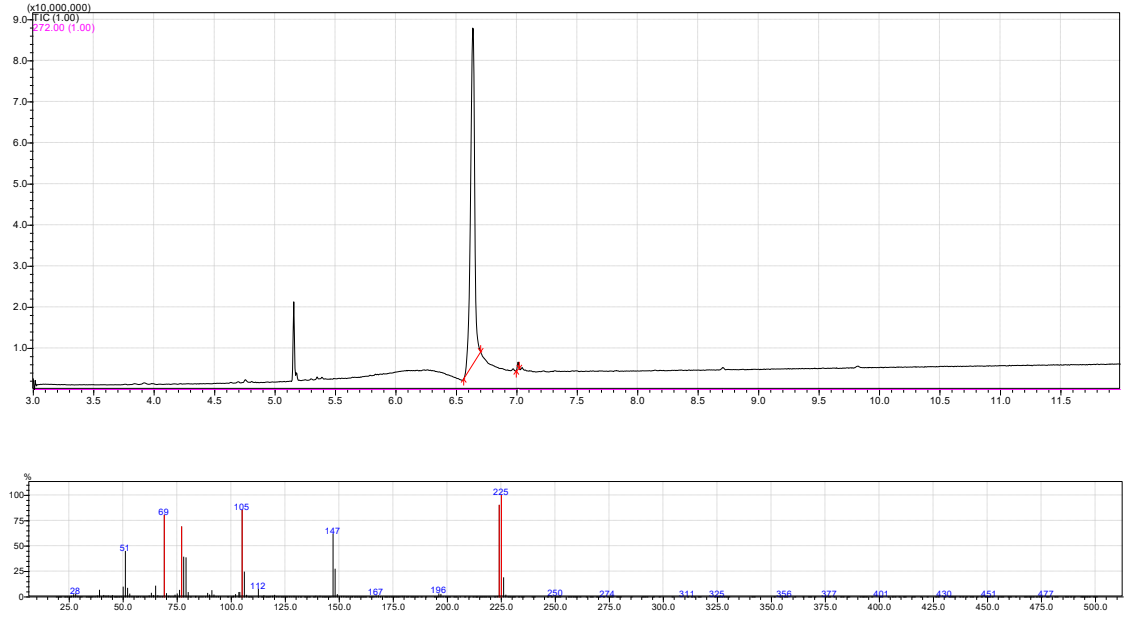
A19: GC-Chromatogramm (oben) und Massenspektrum des Hauptsignals (unten) des ß-Diketon-Liganden OV892 (c = 200 mg/L)



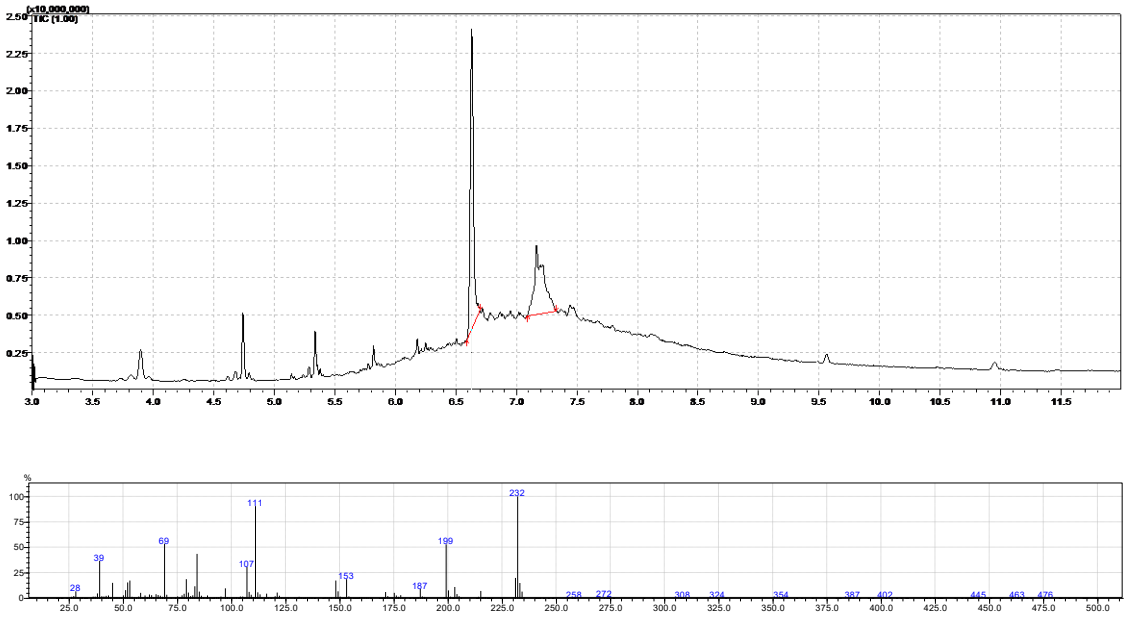
A20: GC-Chromatogramm (oben) und Massenspektrum des Hauptsignals (unten) des ß-Diketon-Liganden OV672K (c = 200 mg/L)



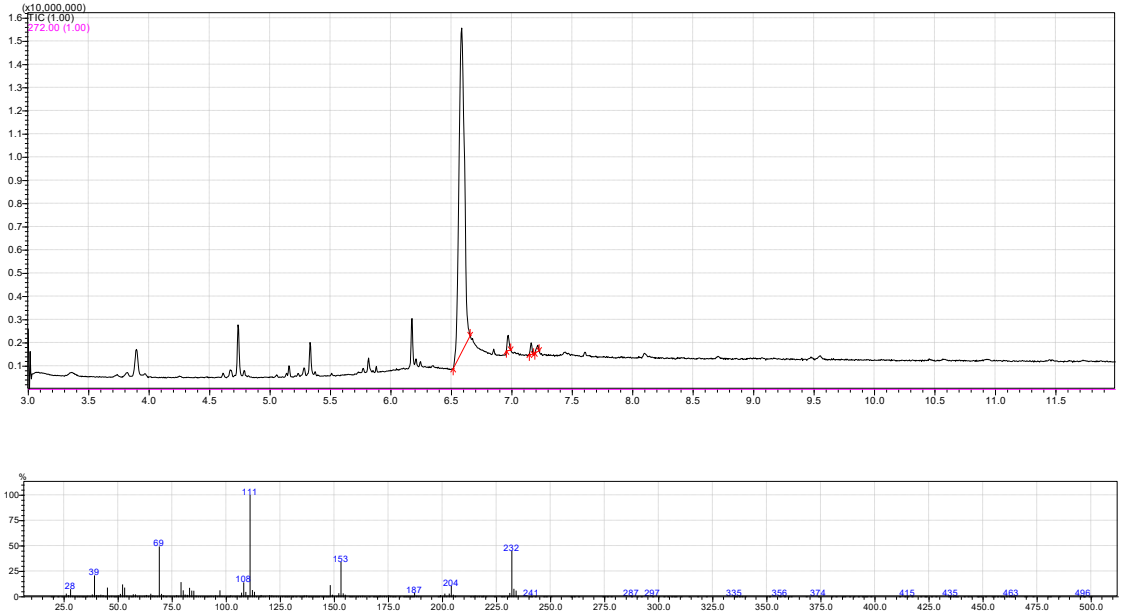
A21: GC-Chromatogramm (oben) und Massenspektrum des Hauptsignals (unten) des ß-Diketon-Liganden OV876 (c = 200 mg/L)



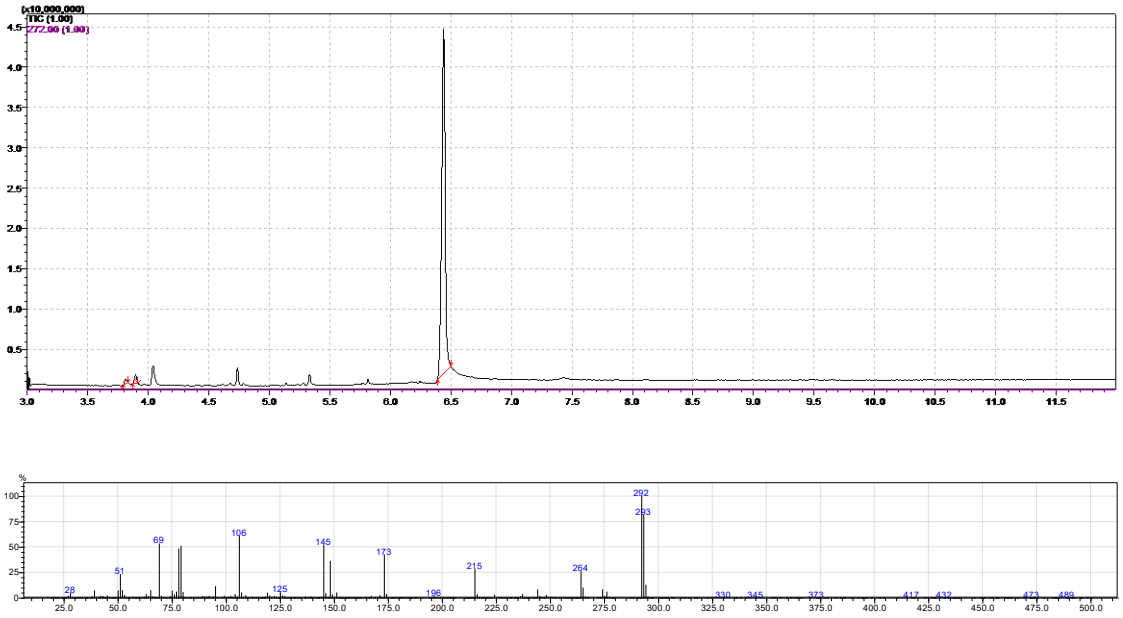
A22: GC-Chromatogramm (oben) und Massenspektrum des Hauptsignals (unten) des ß-Diketon-Liganden PLM015 (c = 200 mg/L)



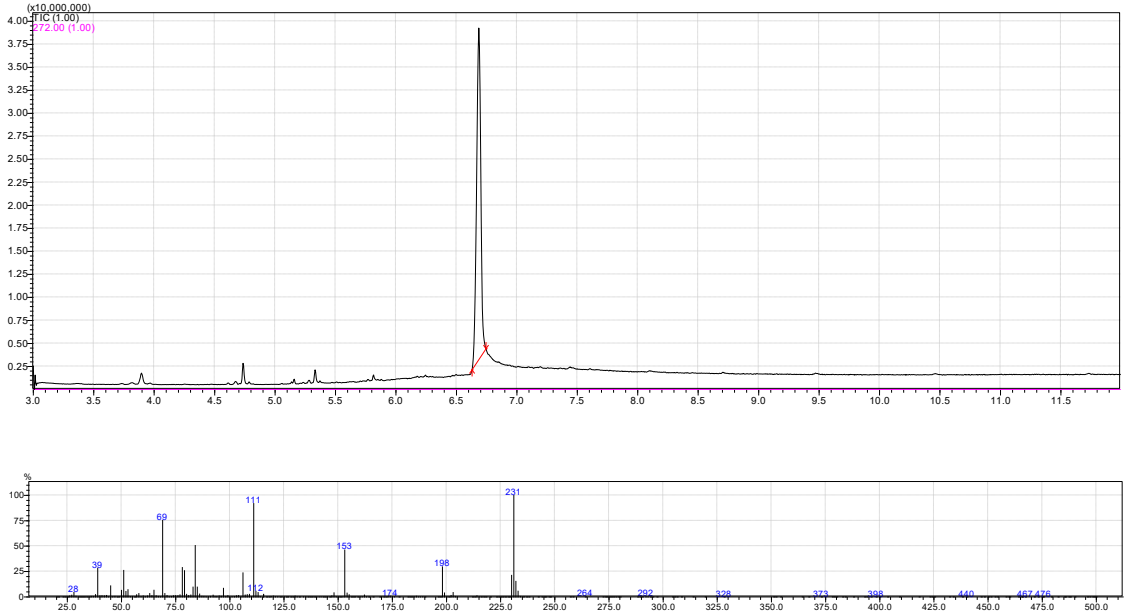
A23: GC-Chromatogramm (oben) und Massenspektrum des Hauptsignals (unten) des ß-Diketon-Liganden PLM020 (c = 200 mg/L)



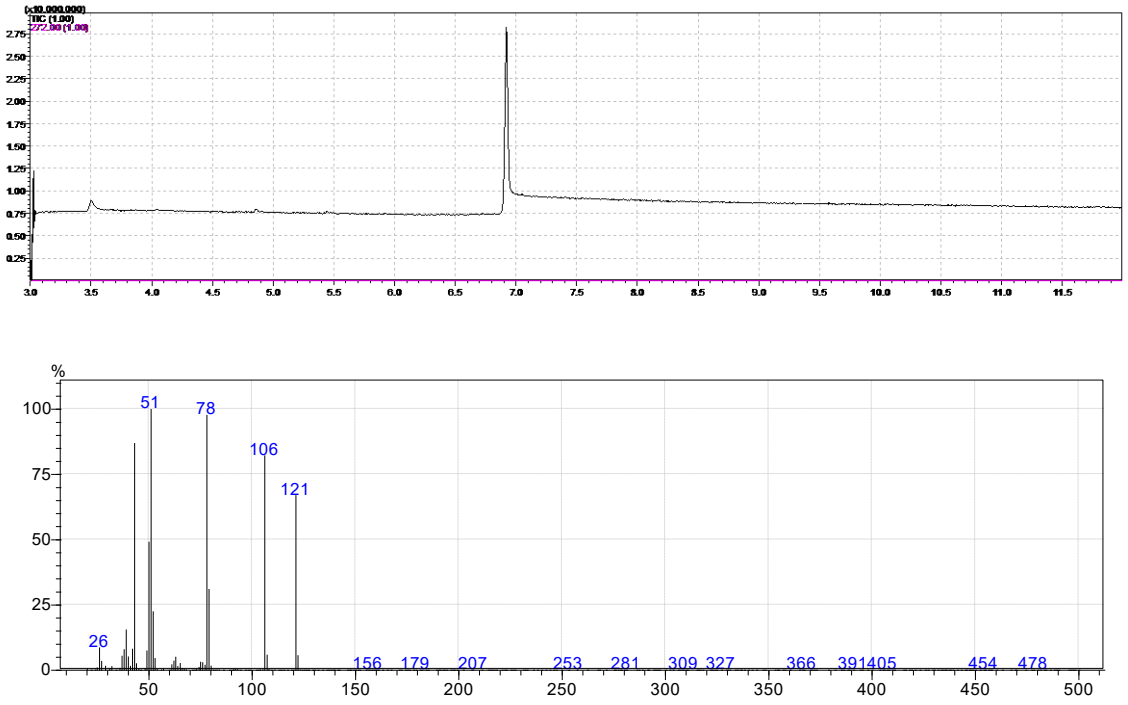
A24: GC-Chromatogramm (oben) und Massenspektrum des Hauptsignals (unten) des ß-Diketon-Liganden OV963 (c = 100 mg/L)



A25: GC-Chromatogramm (oben) und Massenspektrum des Hauptsignals (unten) des ß-Diketon-Liganden PLM028 (c = 100 mg/L)

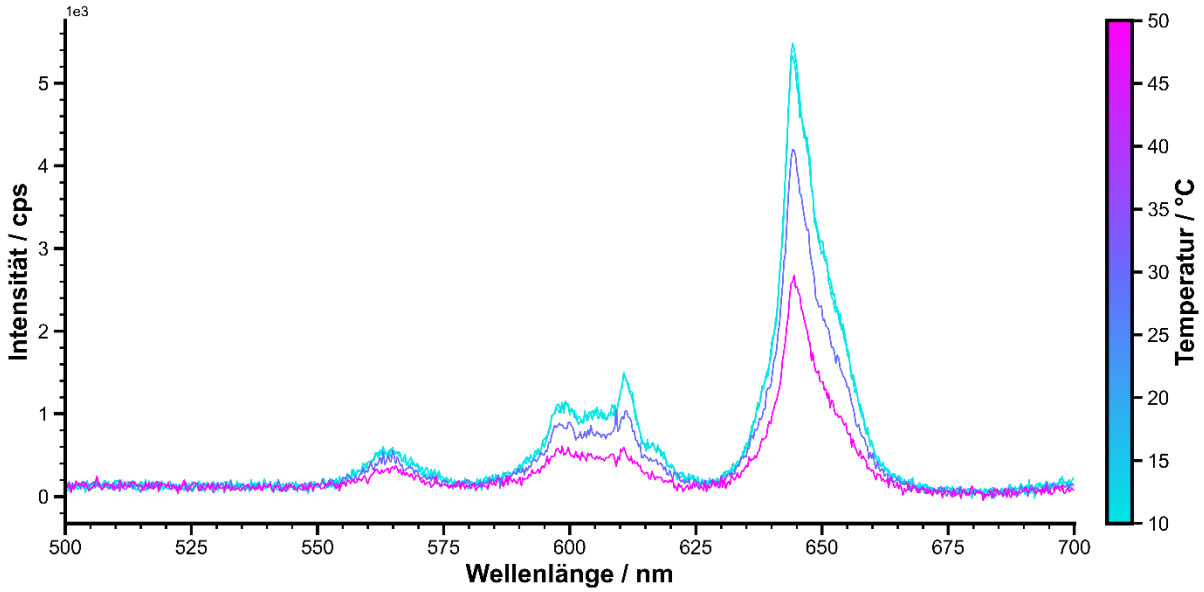


A26: GC-Chromatogramm (oben) und Massenspektrum des Hauptsignals (unten) des ß-Diketon-Liganden O88-1 (c = 100 mg/L)

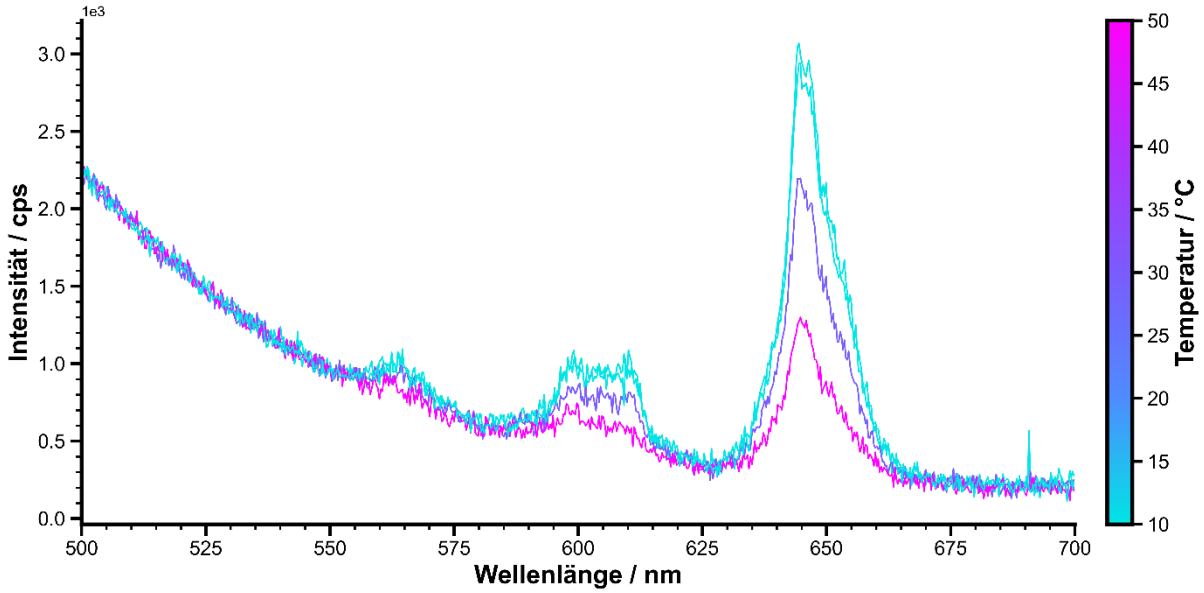


A27: GC-Chromatogramm (oben) und Massenspektrum des Hauptsignals (unten) des ß-Diketon-Liganden OV309 (c = 100 mg/L)

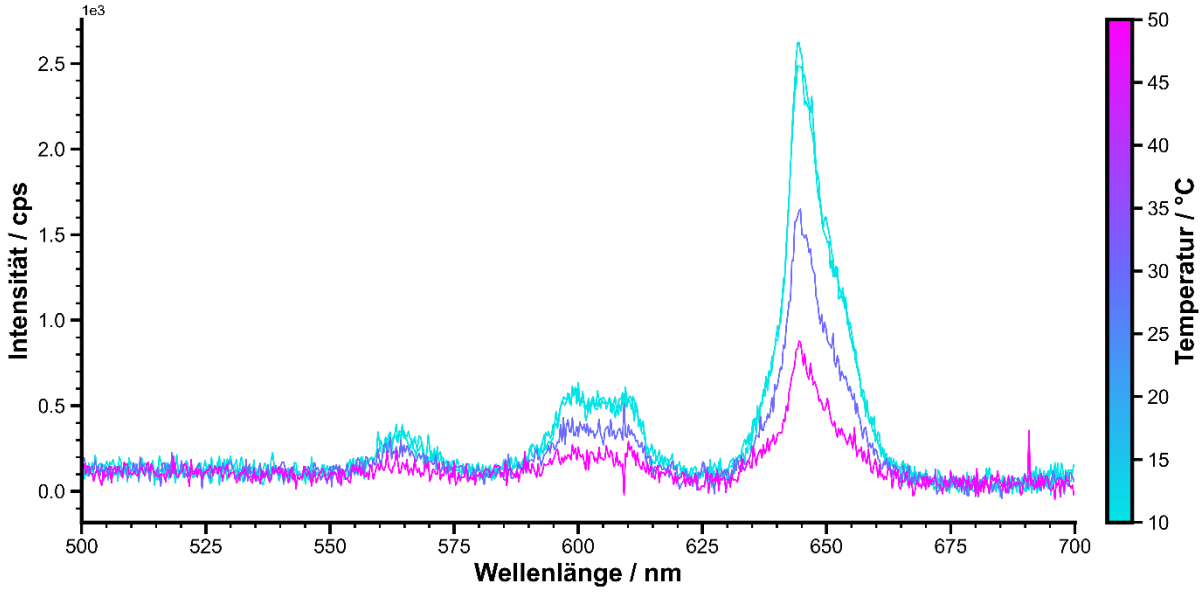
8.5 Temperaturabhängige Emissionsspektren



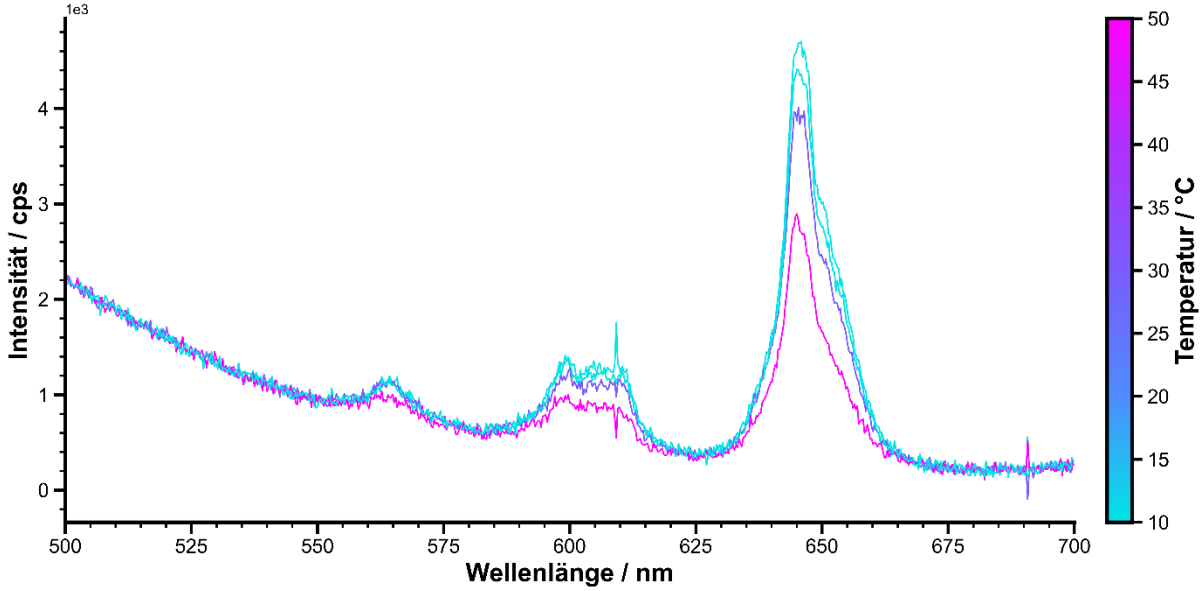
A28: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM03 in PUR unter Anregung bei 405 nm.



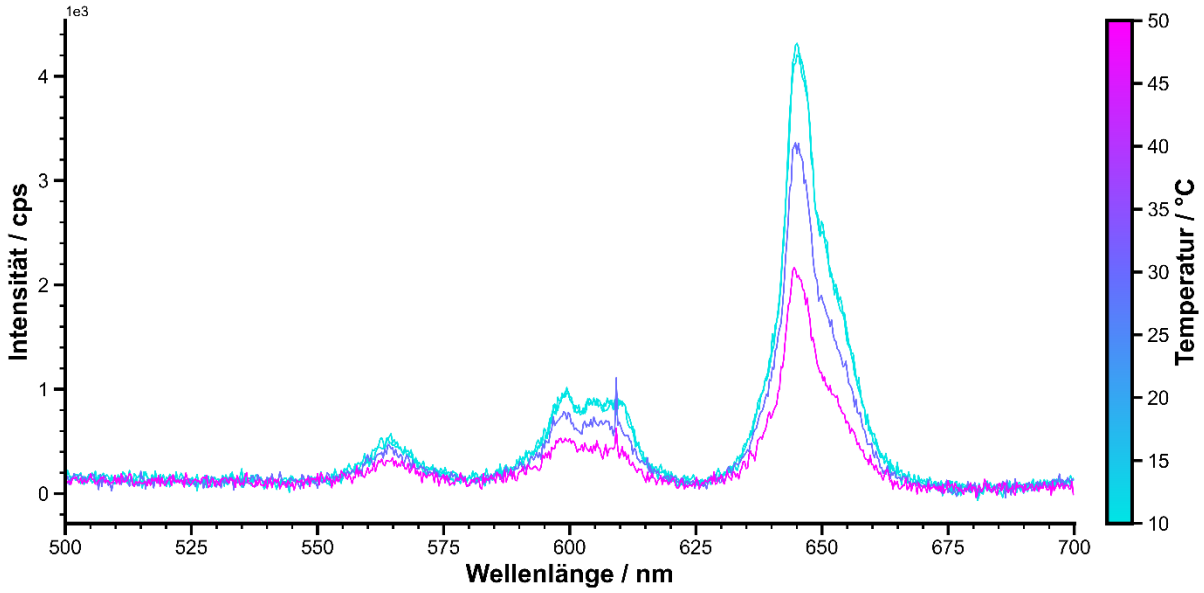
A29: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM011 in PUR unter Anregung bei 365 nm.



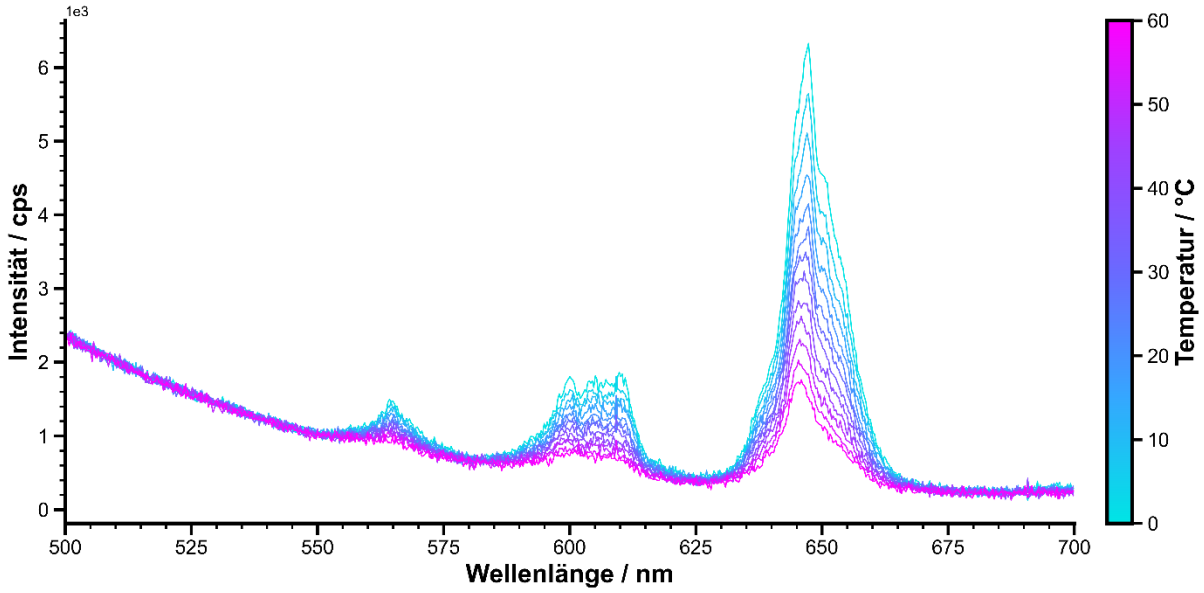
A30: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM011 in PUR unter Anregung bei 405 nm.



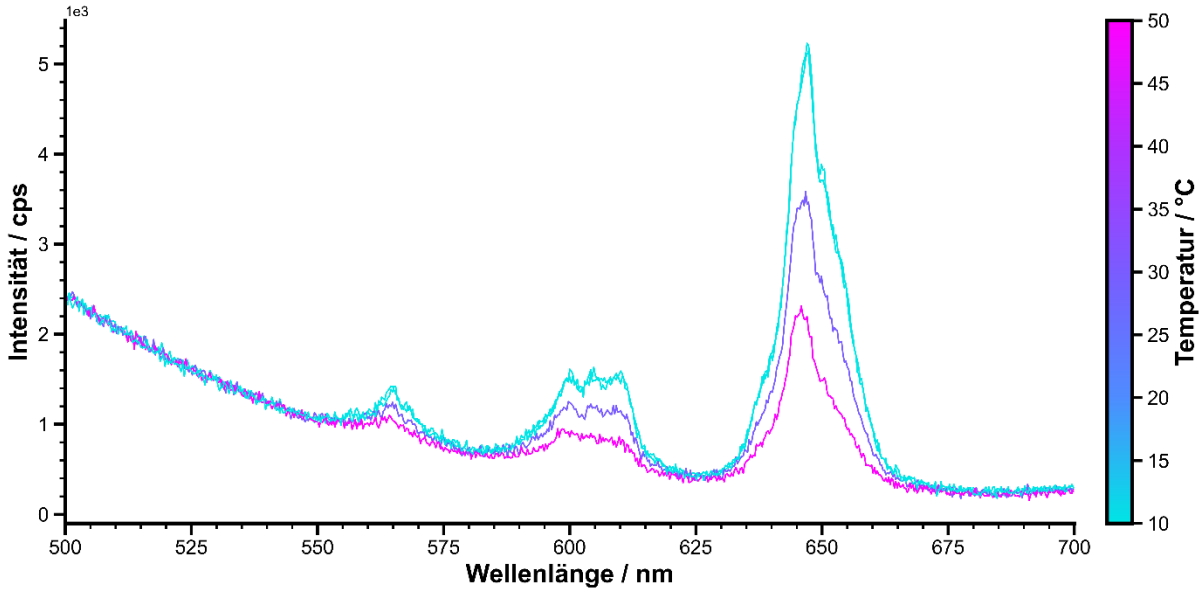
A31: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM013 in PUR unter Anregung bei 365 nm.



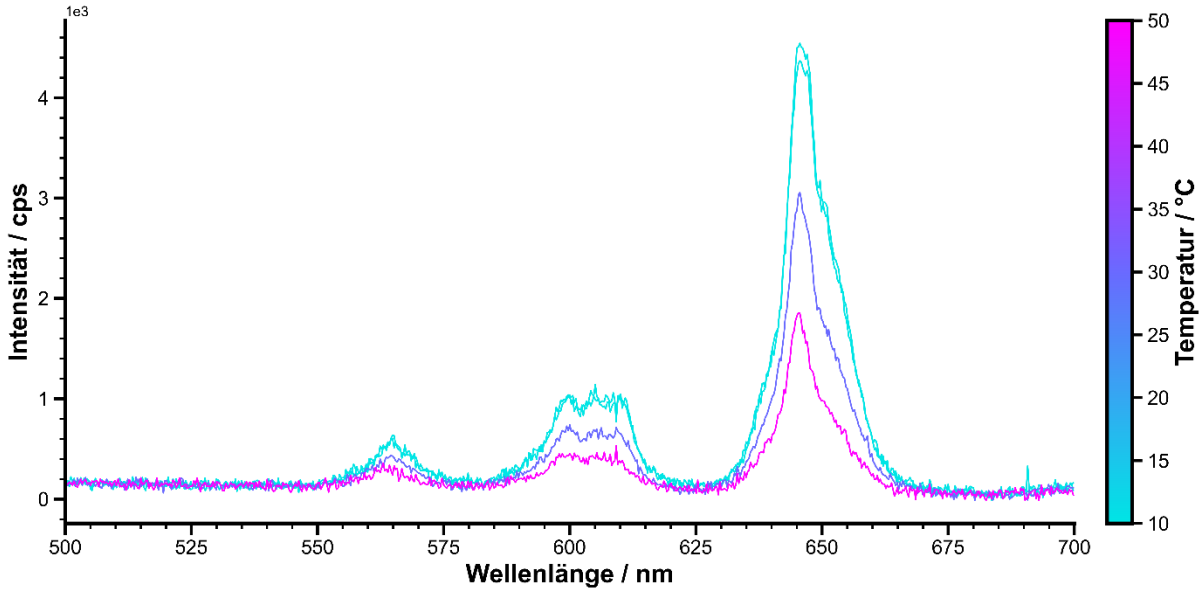
A32: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM013 in PUR unter Anregung bei 405 nm.



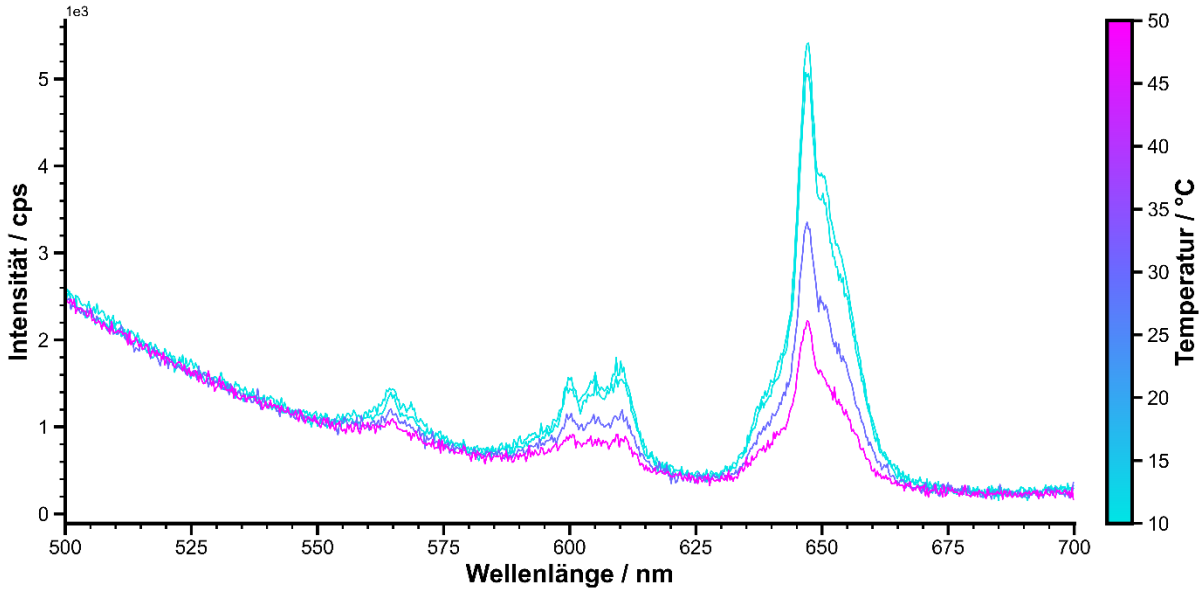
A33: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM016 in PUR im Temperaturbereich 0-60°C unter Anregung bei 405 nm.



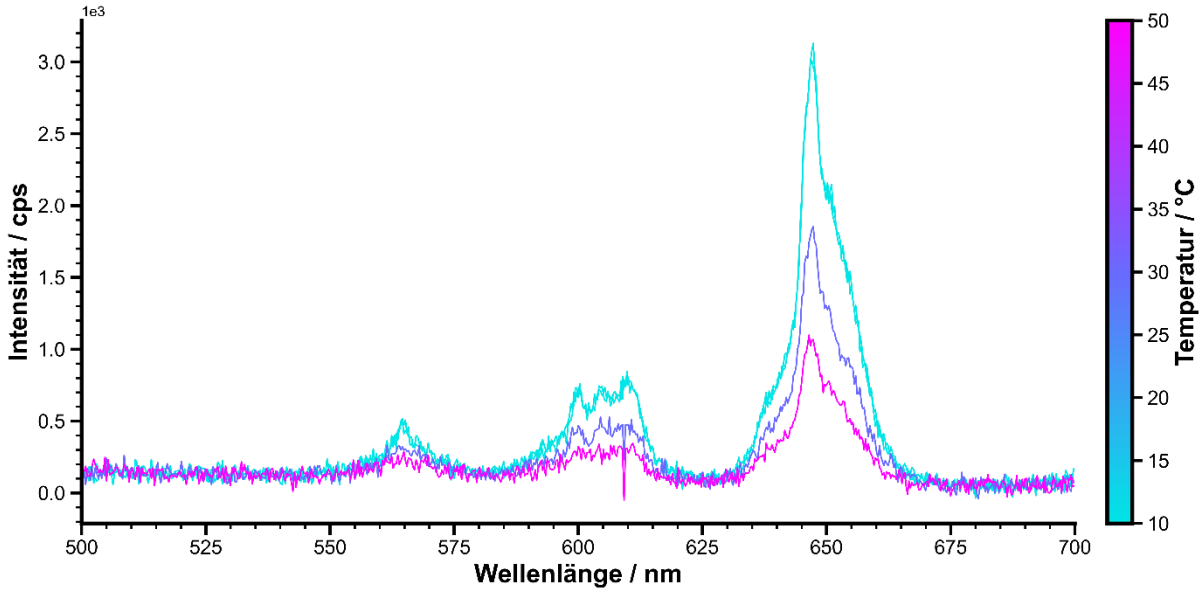
A34: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM016 in PUR unter Anregung bei 365 nm.



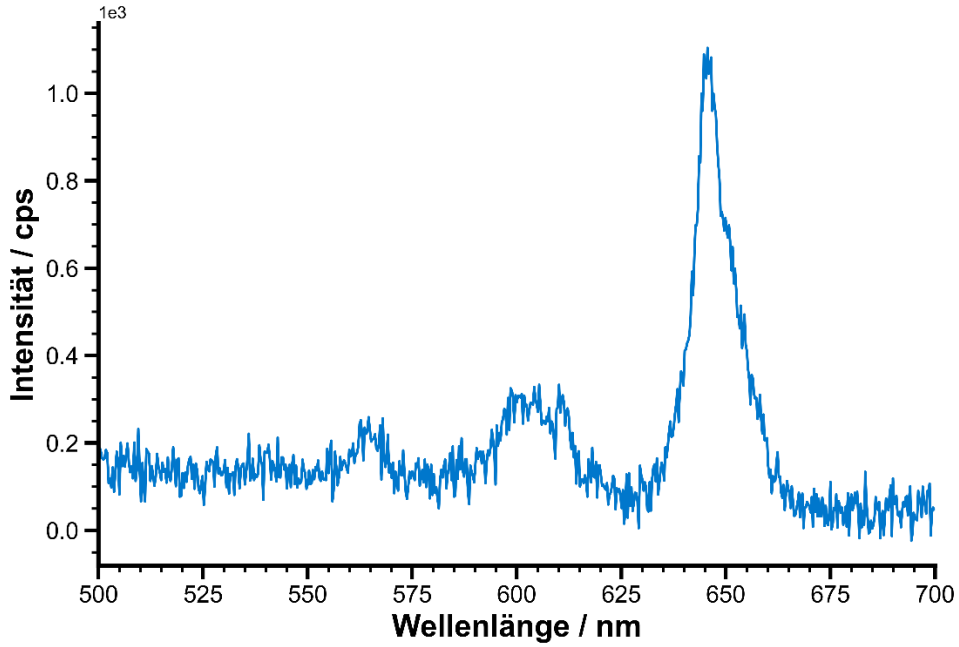
A35: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM016 in PUR unter Anregung bei 405 nm.



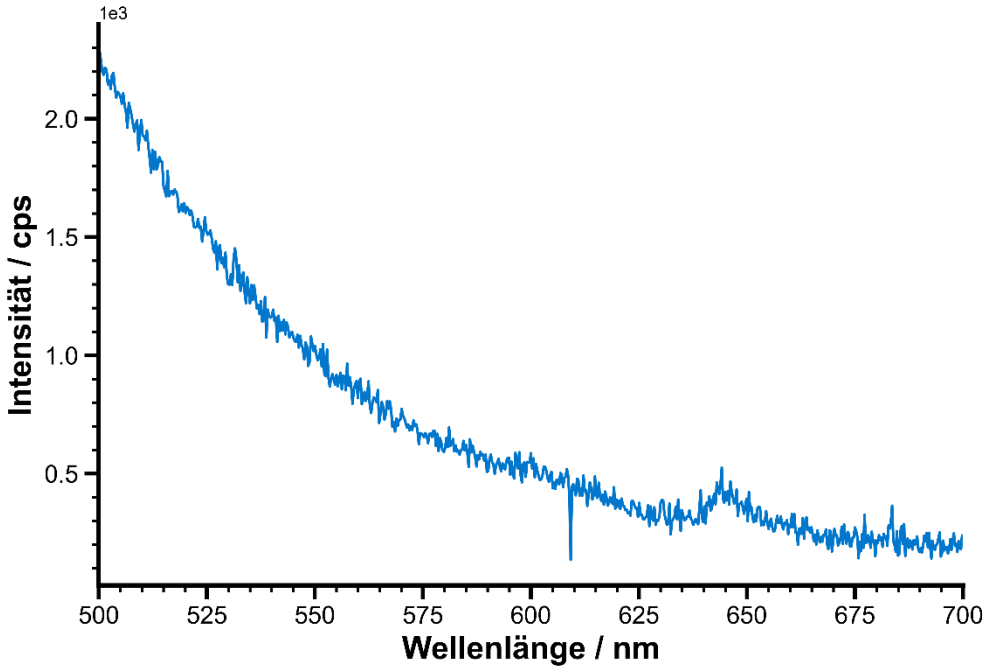
A36: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM016 in Poly-4-TBS unter Anregung bei 365 nm.



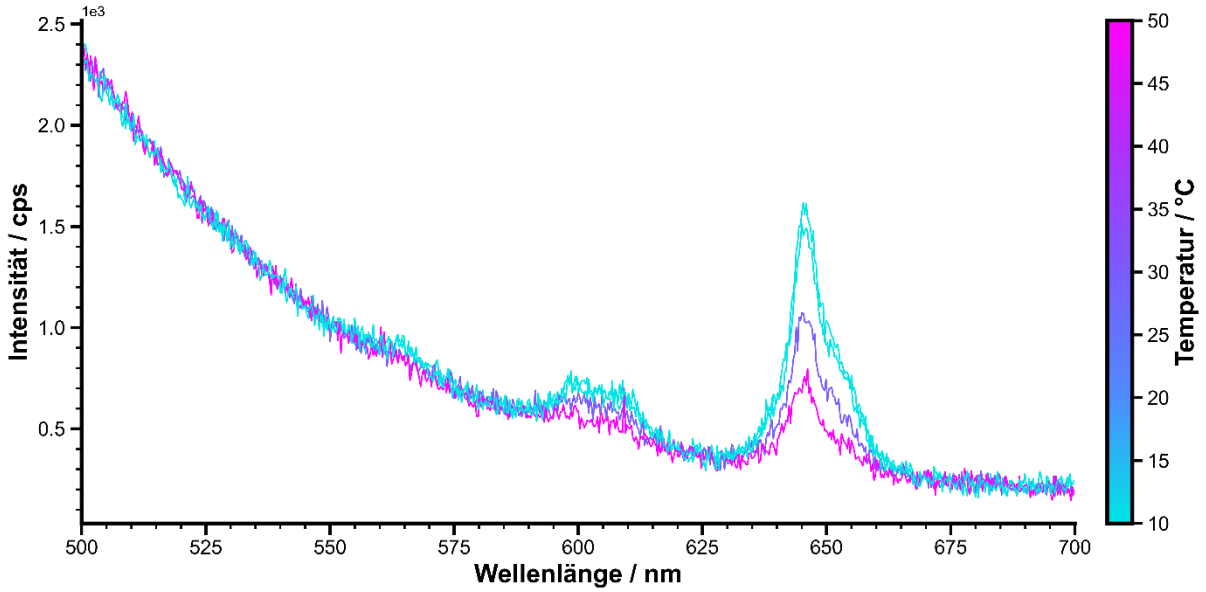
A37: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM016 in Poly-4-TBS unter Anregung bei 405 nm.



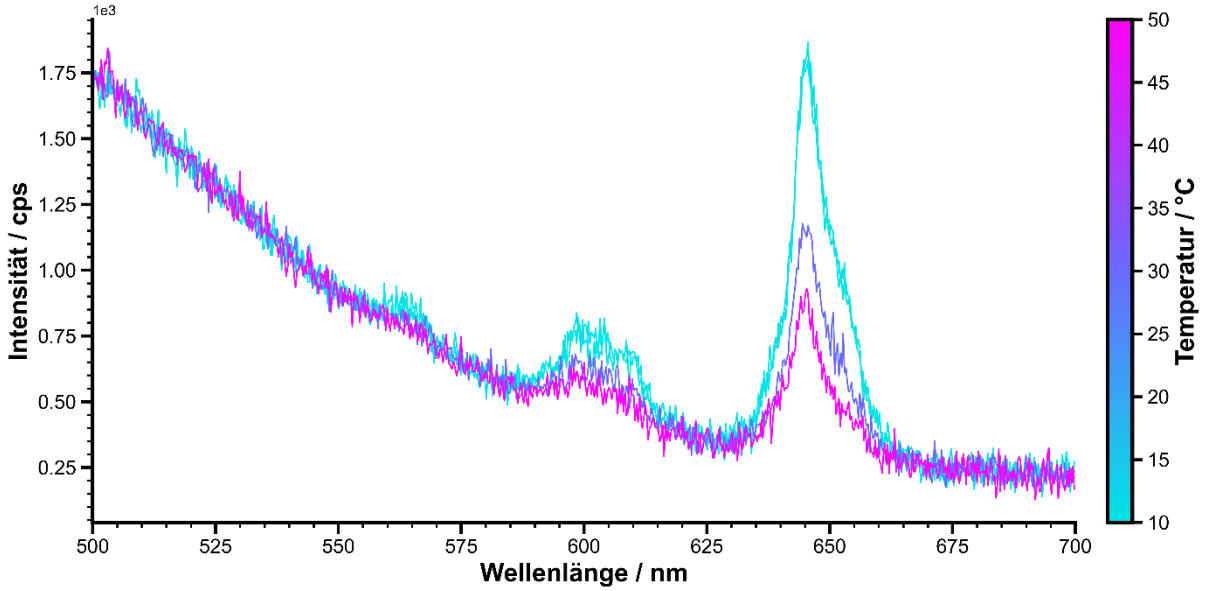
A38: Emissionsspektrum des Sm(III)-Komplexes PLM017 in PUR unter Anregung bei 365 nm. Aufgrund des kaum vorhandenen Sm(III)-Signals keine weiteren Messungen.



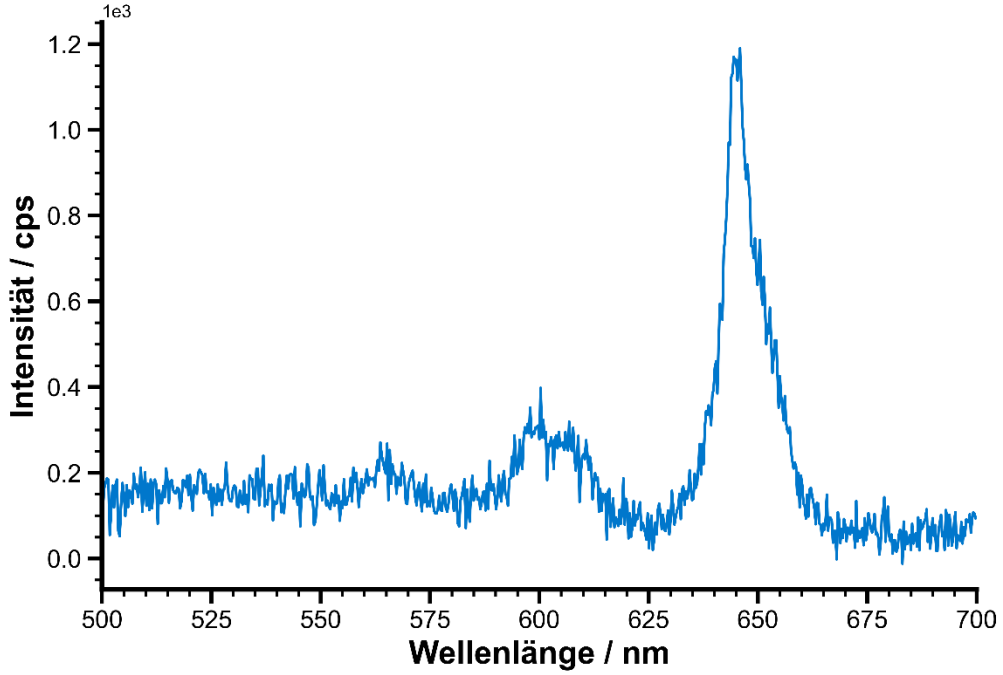
A39: Emissionsspektrum des Sm(III)-Komplexes PLM018 in PUR unter Anregung bei 365 nm. Aufgrund des kaum vorhandenen Sm(III)-Signals keine weiteren Messungen.



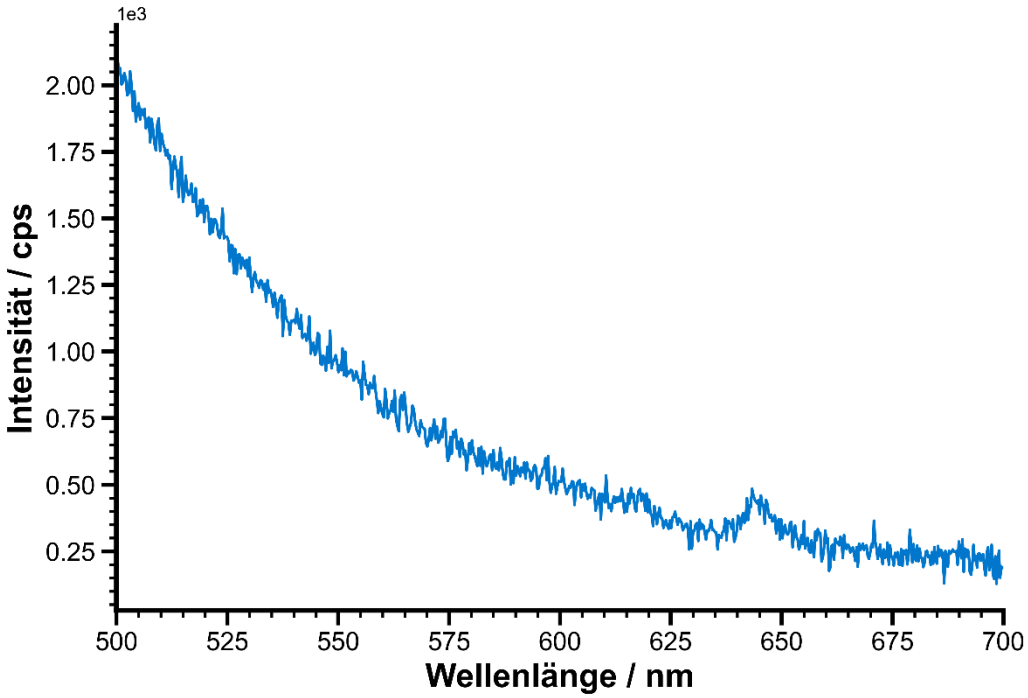
A40: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM019 in PUR unter Anregung bei 365 nm. Aufgrund der geringen Intensität des Sm(III)-Signals keine Messung bei 405 nm.



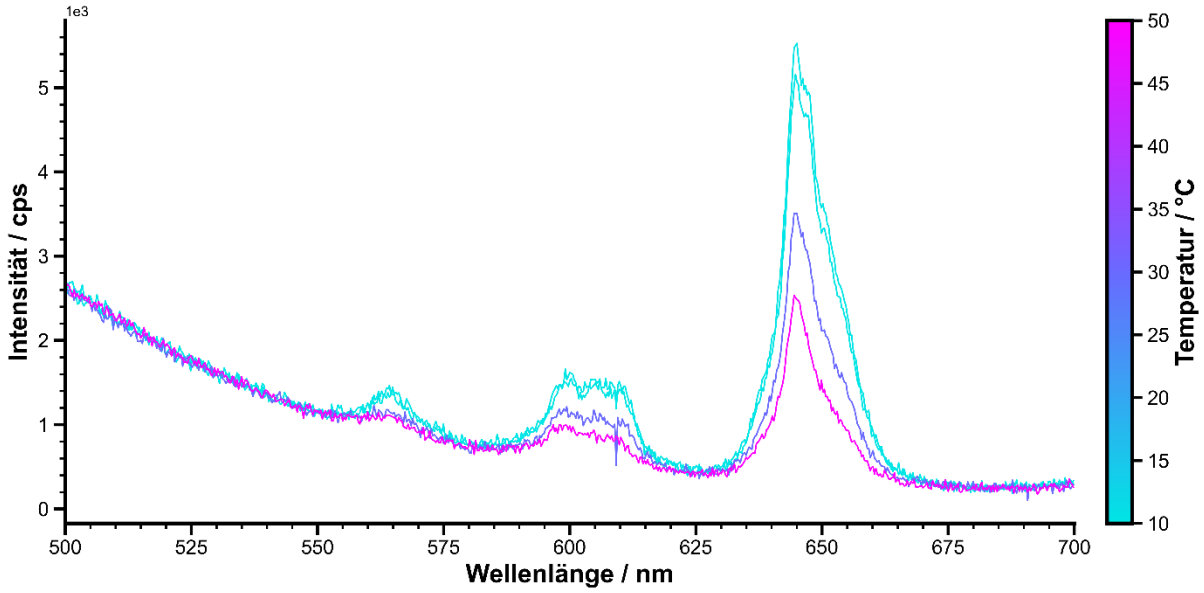
A41: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM022 in PUR unter Anregung bei 365 nm.



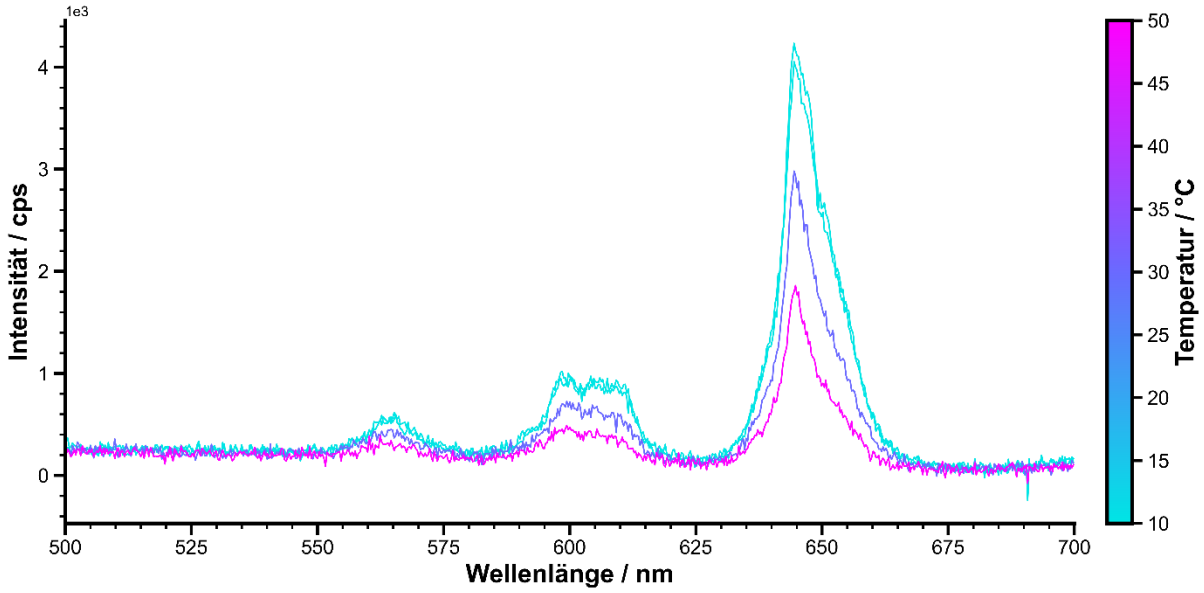
A42: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM022 in PUR unter Anregung bei 405 nm. Aufgrund des kaum vorhandenen Sm(III)-Signals keine weiteren Messungen.



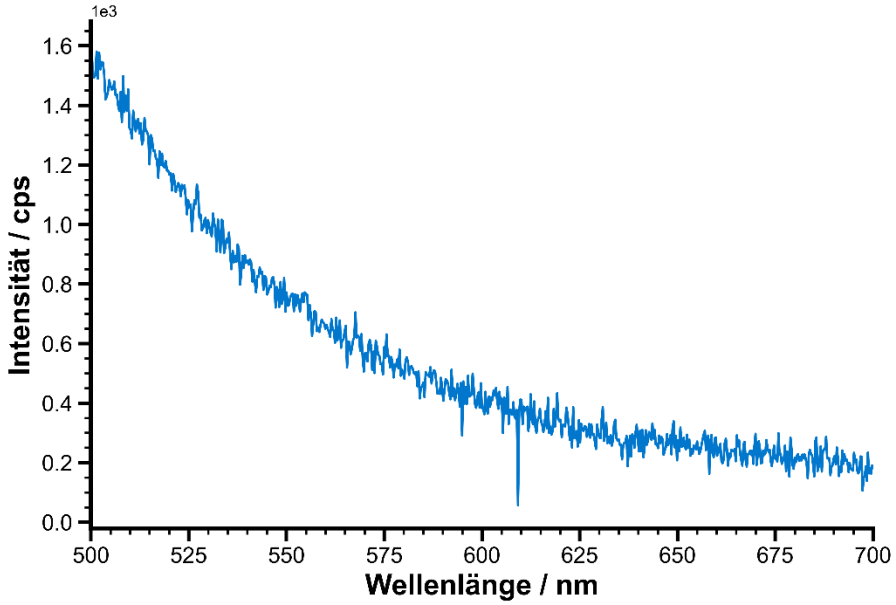
A43: Emissionsspektrum des Sm(III)-Komplexes PLM023 in PUR unter Anregung bei 365 nm. Aufgrund des kaum vorhandenen Sm(III)-Signals keine weiteren Messungen bei 405 nm.



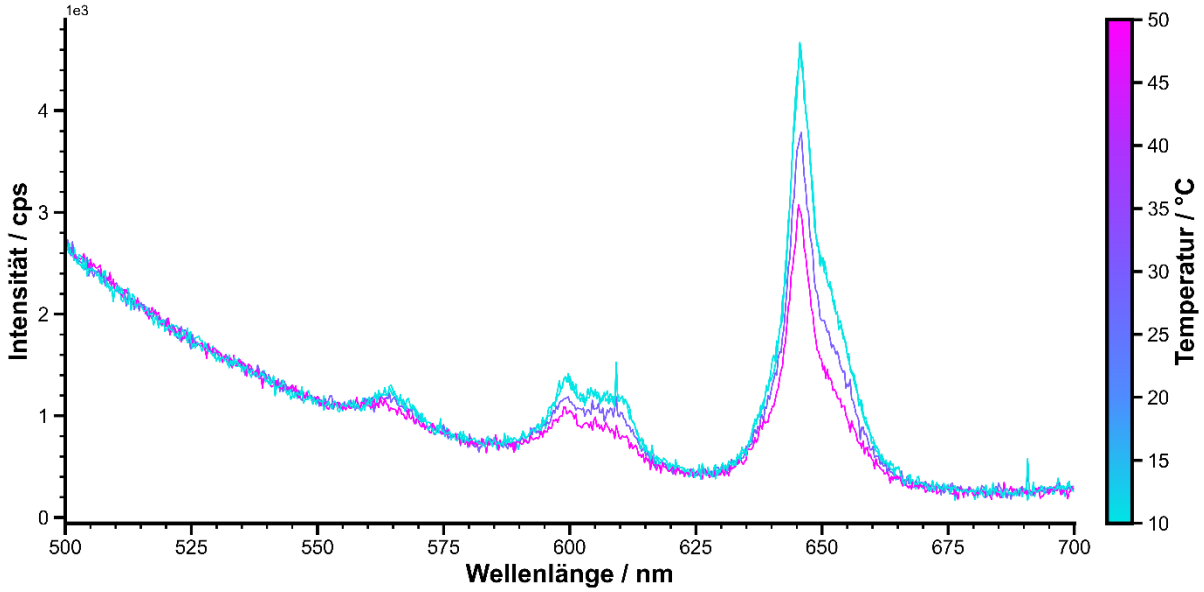
A44: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM039 in PUR unter Anregung bei 365 nm.



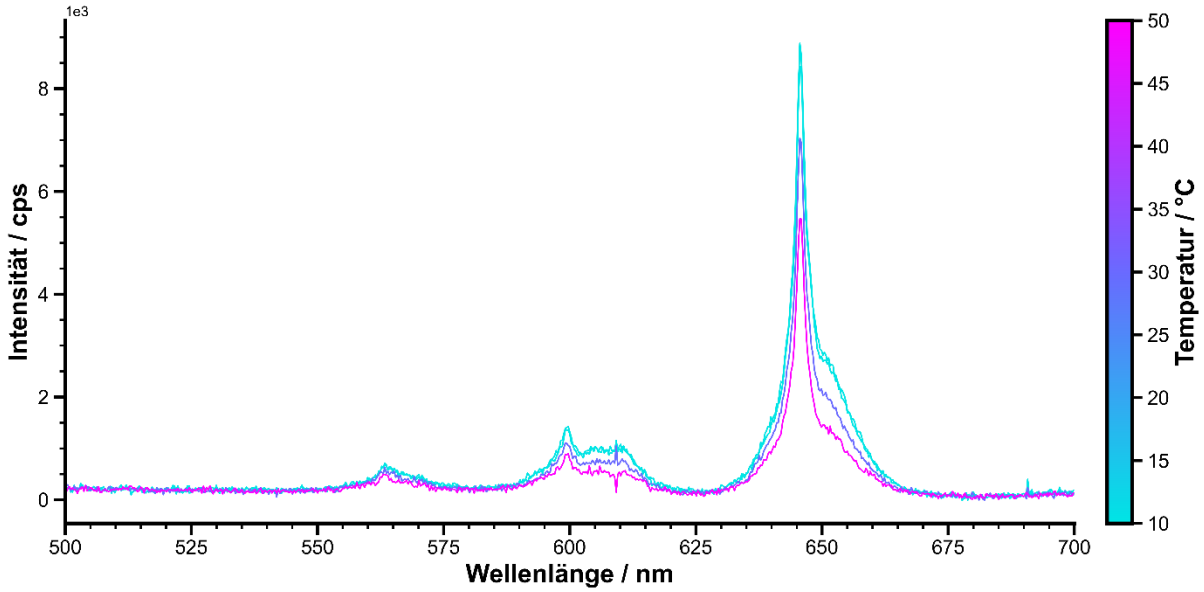
A45: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM039 in PUR unter Anregung bei 405 nm.



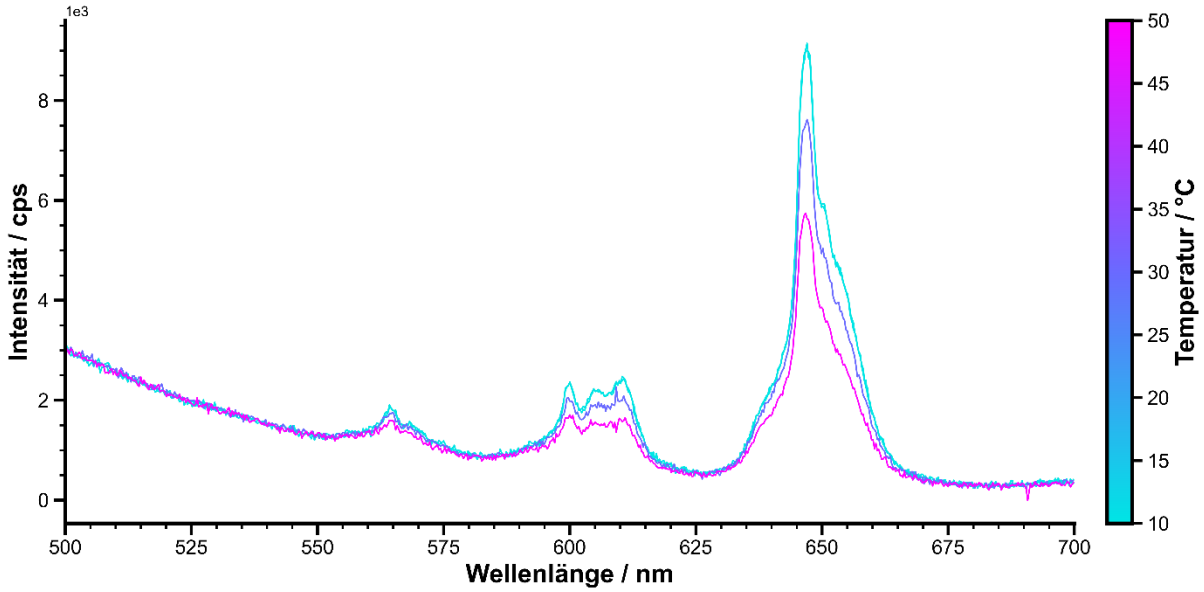
A46: Emissionsspektrum des Sm(III)-Komplexes PLM041 in PUR unter Anregung bei 365 nm. Aufgrund des nicht detektierbaren Sm(III)-Signals keine weiteren Messungen bei 405nm.



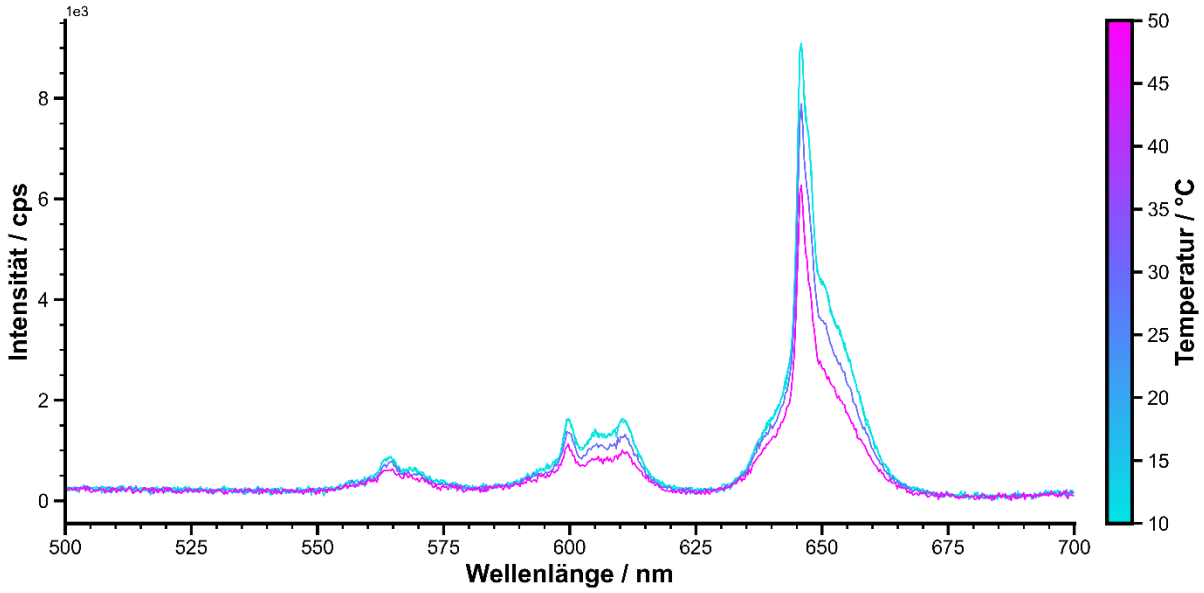
A47: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM042 in PUR unter Anregung bei 365 nm.



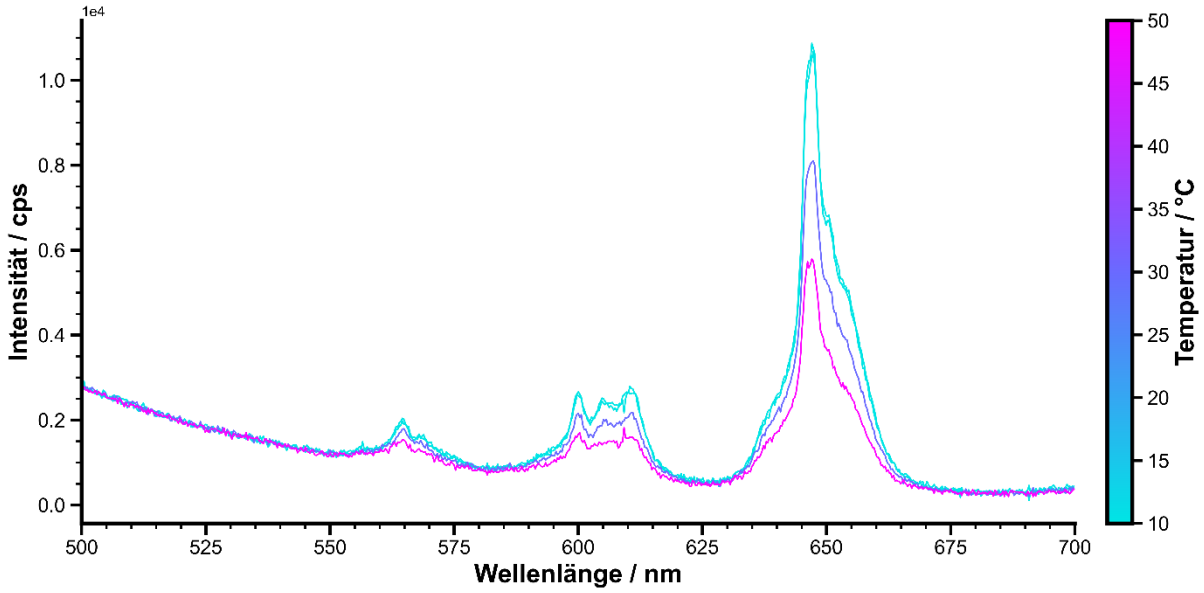
A48: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM042 in PUR unter Anregung bei 405 nm.



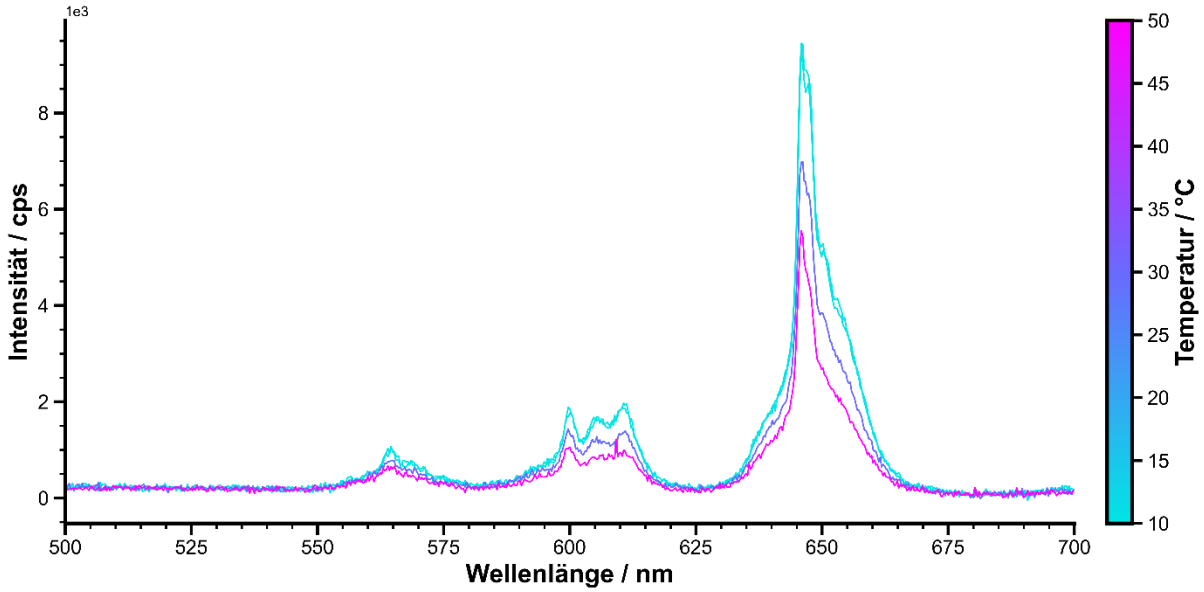
A49: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM042 in PMMA unter Anregung bei 365 nm.



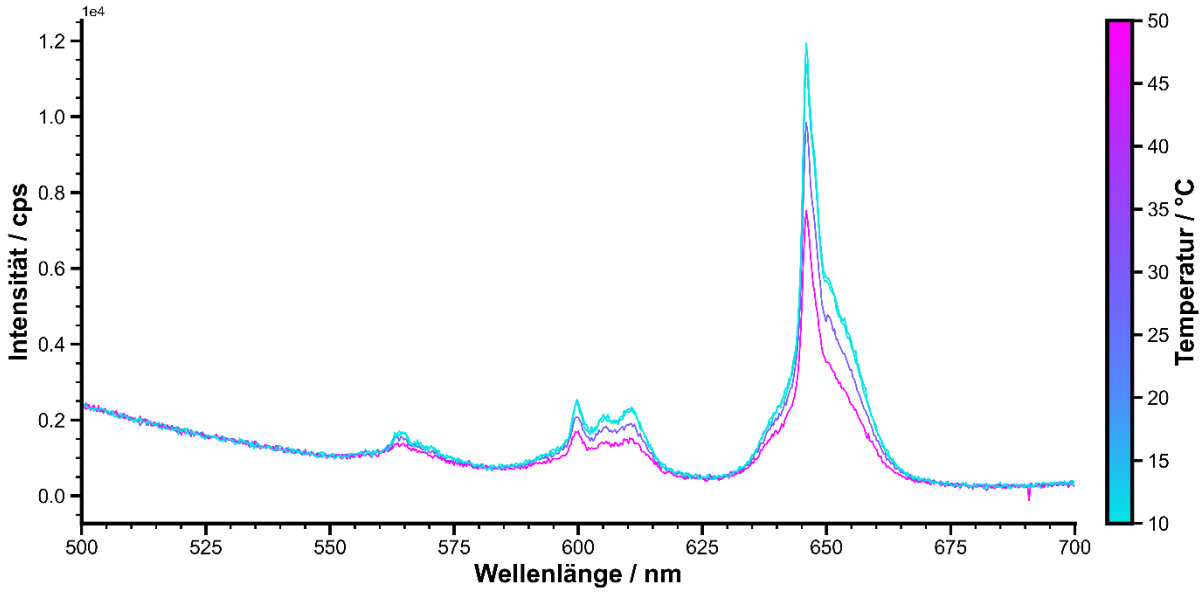
A50: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM042 in PMMA unter Anregung bei 405 nm.



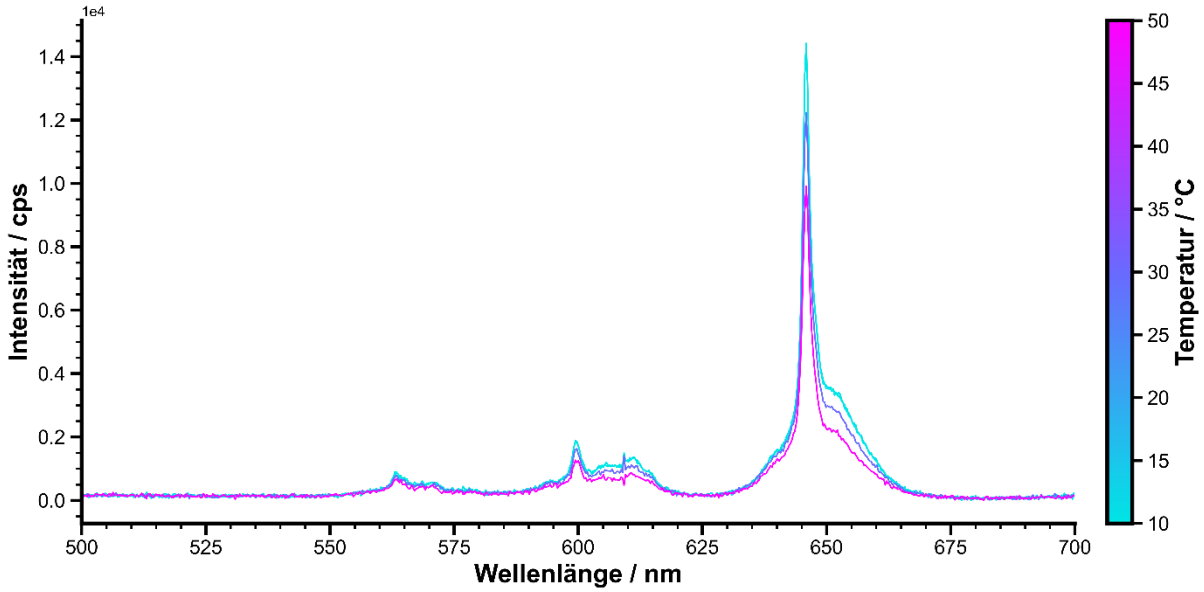
A51: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM042 in Poly-4-TBS unter Anregung bei 365 nm.



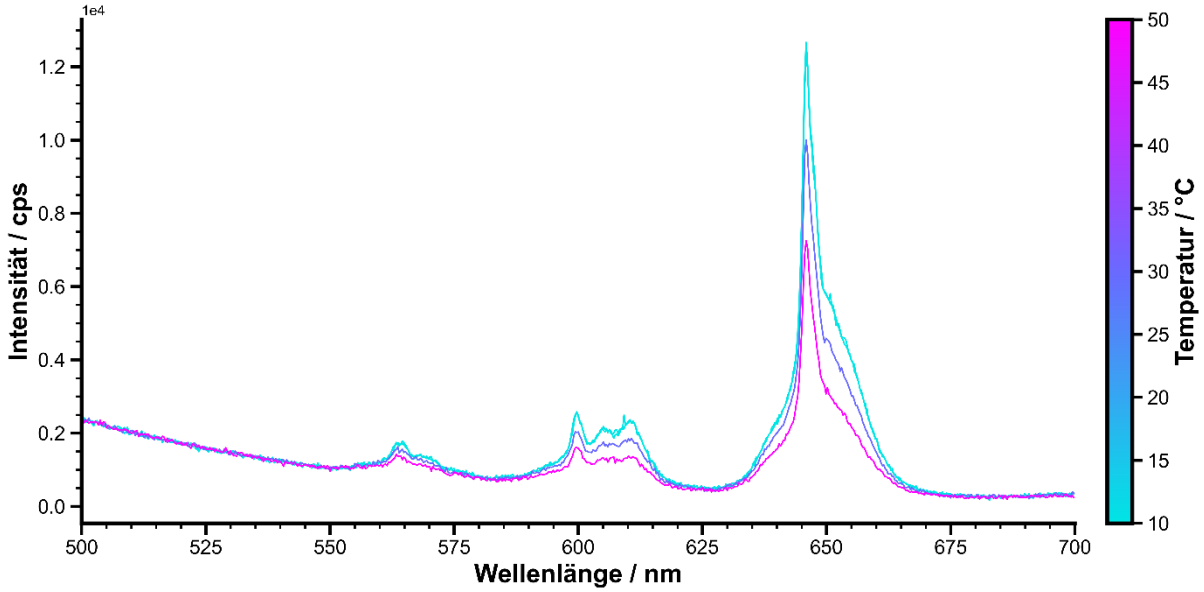
A52: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM042 in Poly-4-TBS unter Anregung bei 405 nm.



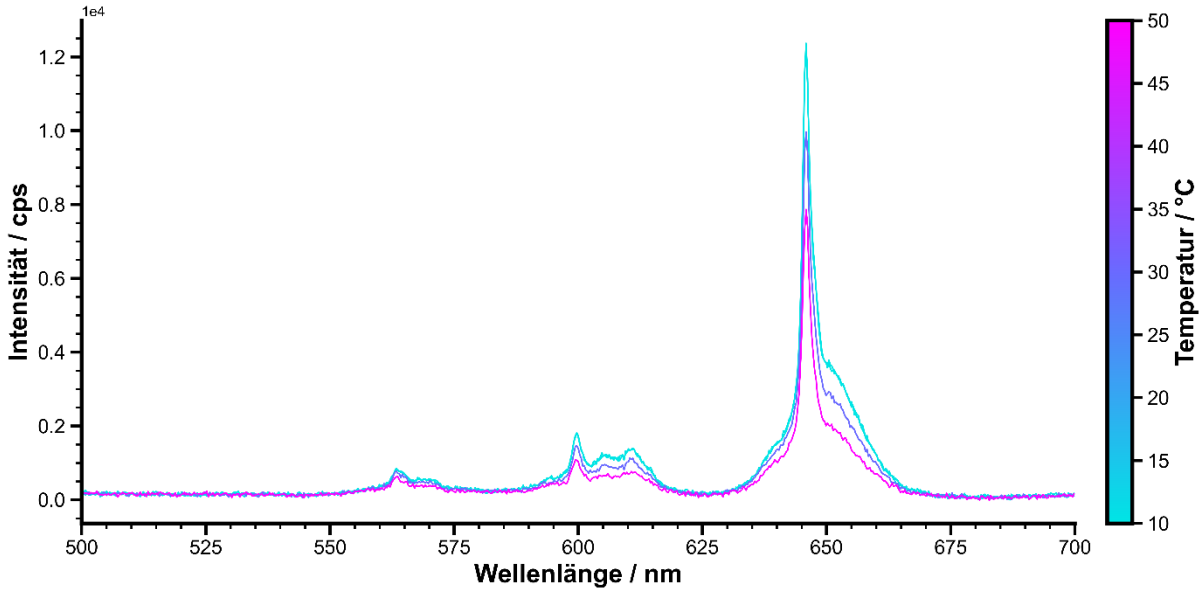
A53: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM044 in PMMA unter Anregung bei 365 nm.



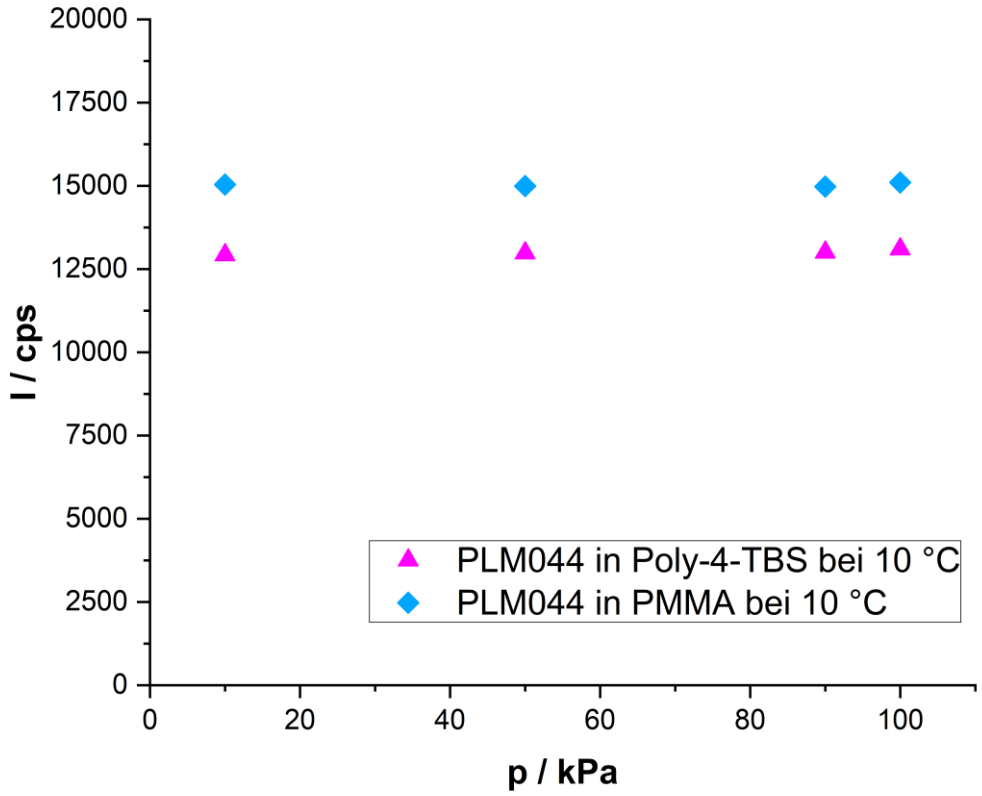
A54: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM044 in PMMA unter Anregung bei 405 nm.



A55: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM044 in Poly-4-TBS unter Anregung bei 365 nm.

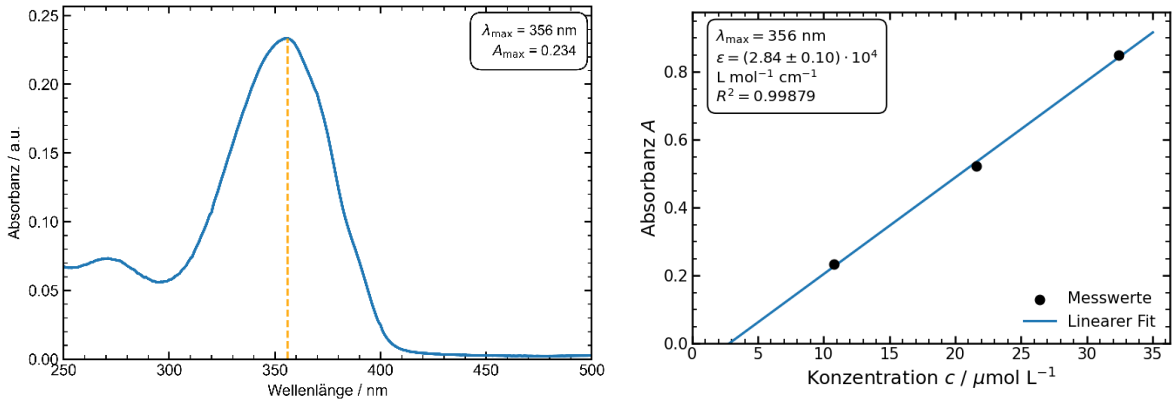


A56: Temperaturabhängige Emissionsspektren des Sm(III)-Komplexes PLM044 in Poly-4-TBS unter Anregung bei 405 nm.

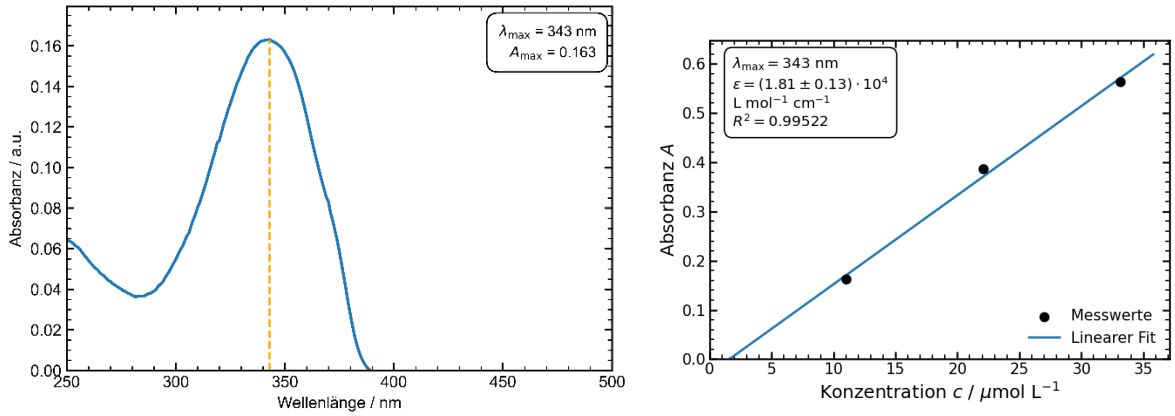


A57: Einfluss des Umgebungsdrucks auf die Lumineszenzintensität der Proben PLM044 in PMMA und PLM044 in Poly-4-TBS bei 10 °C. Die Messungen wurden bei Atmosphärendruck sowie unter reduziertem Druck durchgeführt, um den Einfluss der Sauerstoffverfügbarkeit auf die Emissionseigenschaften der Polymermatrizen zu untersuchen.

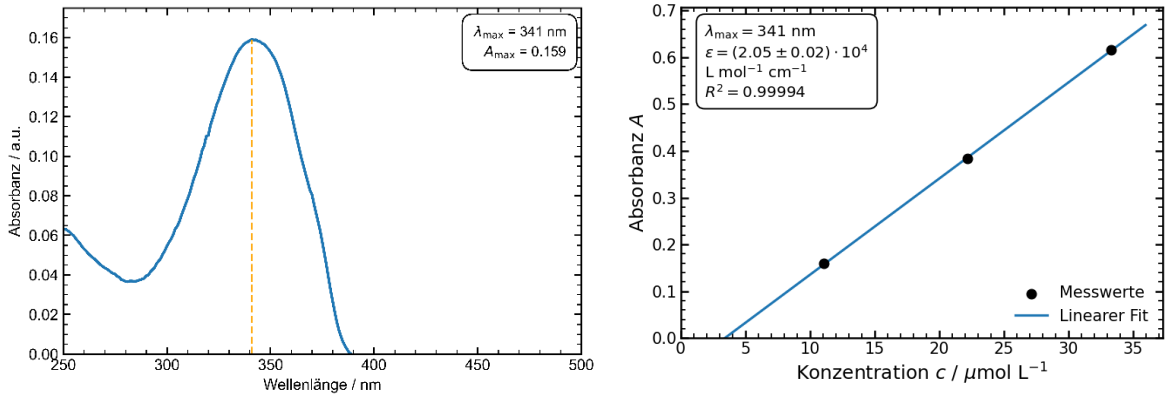
8.6 UV/Vis-Spektren



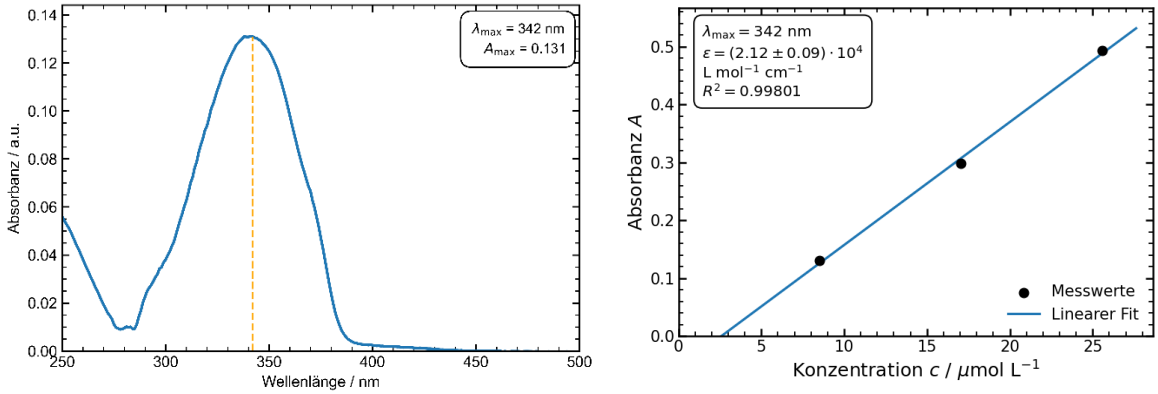
A58: UV/Vis-Absorptionsspektrum des Liganden OV876 in Dichlormethan [c = 2,5 mg/l] (rechts); Auftragung der Absorbanz bei λ_{max} gegen die molare Konzentration mit linearem Fit nach dem Lambert-Beer-Gesetz.



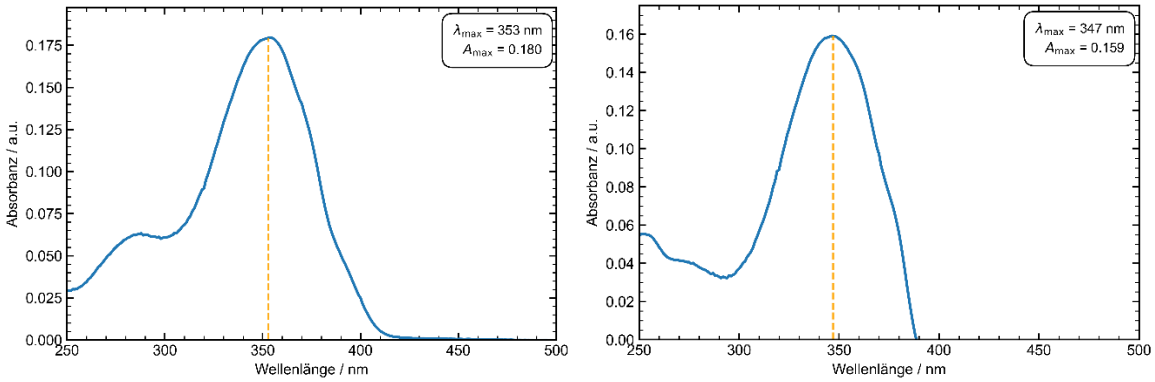
A59: UV/Vis-Absorptionsspektrum des Liganden PLM002 in Dichlormethan [c = 2,5 mg/l] (rechts); Auftragung der Absorbanz bei λ_{max} gegen die molare Konzentration mit linearem Fit nach dem Lambert-Beer-Gesetz.



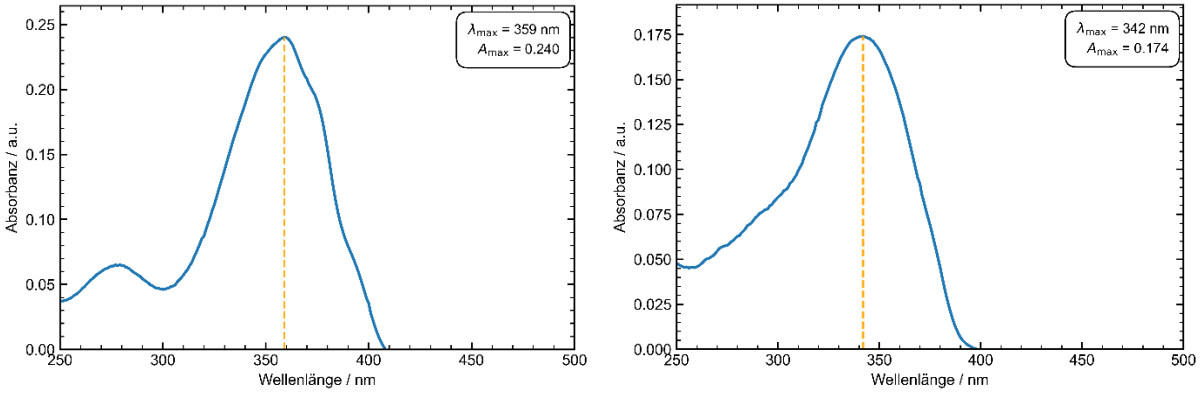
A60: UV/Vis-Absorptionsspektrum des Liganden PLM009 in Dichlormethan [c = 2,5 mg/l] (rechts); Auftragung der Absorbanz bei λ_{max} gegen die molare Konzentration mit linearem Fit nach dem Lambert-Beer-Gesetz.



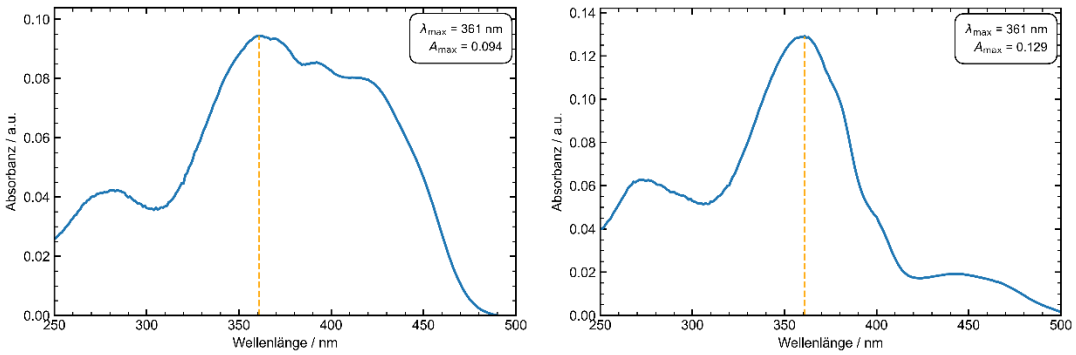
A61: UV/Vis-Absorptionsspektrum des Liganden PLM028 in Dichlormethan [c = 2,5 mg/l] (rechts); Auftragung der Absorbanz bei λ_{max} gegen die molare Konzentration mit linearem Fit nach dem Lambert-Beer-Gesetz.



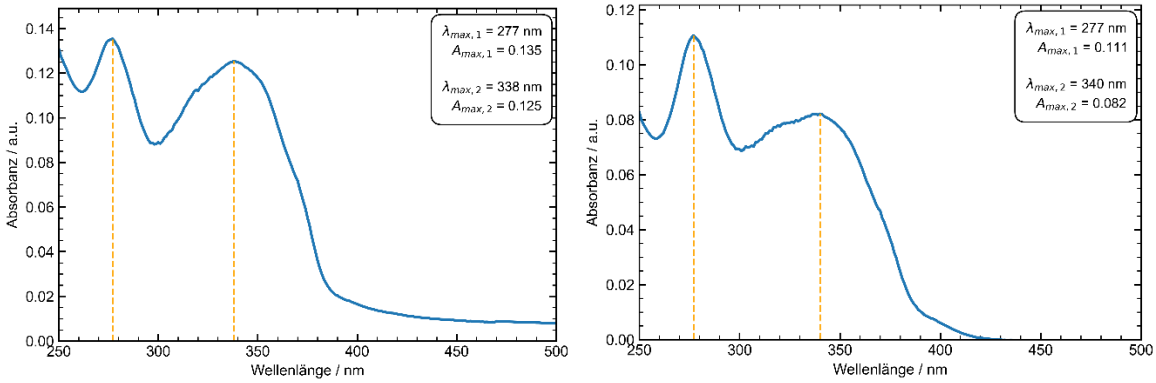
A62: UV/Vis-Absorptionsspektrum des Liganden OV88-1 in Dichlormethan mit $\lambda_{max} = 353\ nm$ [c = 2,5 mg/l] (links); UV/Vis-Absorptionsspektrum des Liganden OV672K in Dichlormethan mit $\lambda_{max} = 347\ nm$ [c = 2,5 mg/l] (rechts)



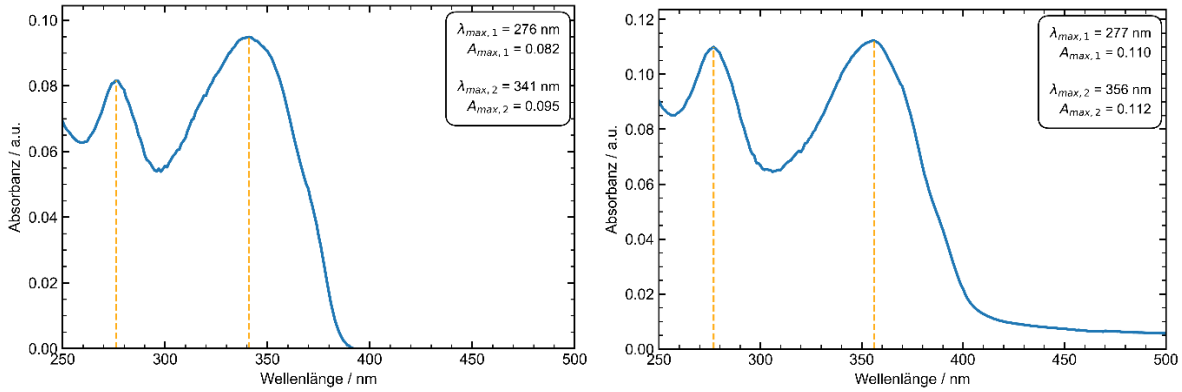
A63: UV/Vis-Absorptionsspektrum des Liganden OV892 in Dichlormethan mit $\lambda_{max} = 359\ nm$ [c = 2,5 mg/l] (links); UV/Vis-Absorptionsspektrum des Liganden PLM015 in Dichlormethan mit $\lambda_{max} = 342\ nm$ [c = 2,5 mg/l] (rechts)



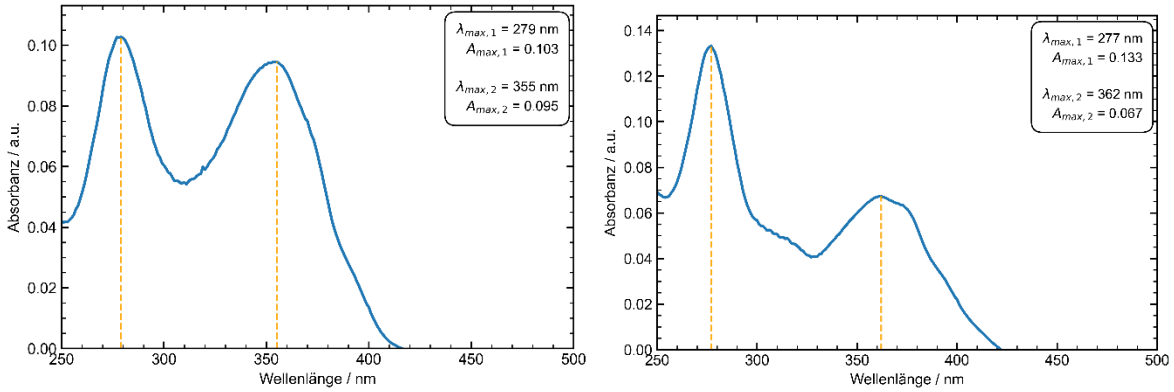
A64: UV/Vis-Absorptionsspektrum des Liganden PLM020 in Dichlormethan mit $\lambda_{max} = 361\ nm$ [c = 2,5 mg/l] (links); UV/Vis-Absorptionsspektrum des Liganden OV963 in Dichlormethan mit $\lambda_{max} = 361\ nm$ [c = 2,5 mg/l] (rechts)



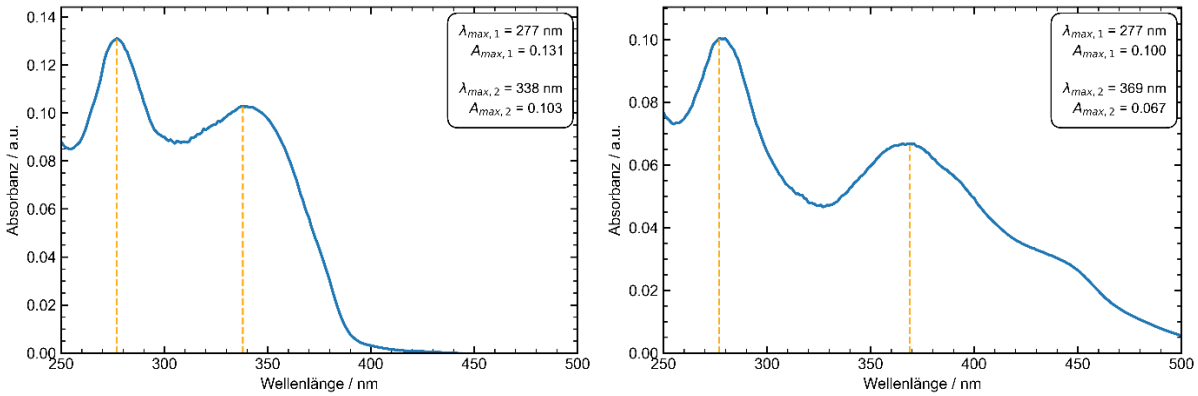
A65: UV/Vis-Absorptionsspektrum des Komplexes PLM003 in Dichlormethan [c = 2,5 mg/l] (links); UV/Vis-Absorptionsspektrum des Komplexes PLM011 in Dichlormethan [c = 2,5 mg/l] (rechts)



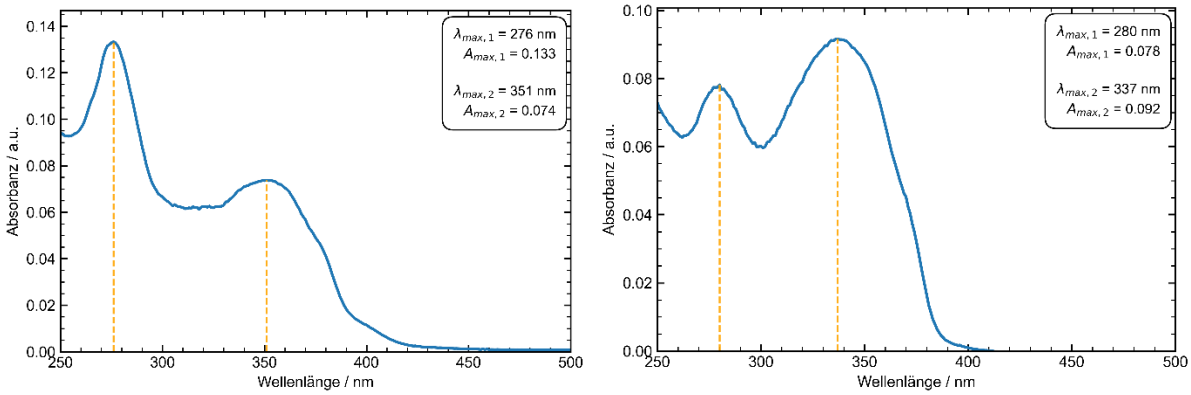
A66: UV/Vis-Absorptionsspektrum des Komplexes PLM013 in Dichlormethan [c = 2,5 mg/l] (links); UV/Vis-Absorptionsspektrum des Komplexes PLM016 in Dichlormethan [c = 2,5 mg/l] (rechts)



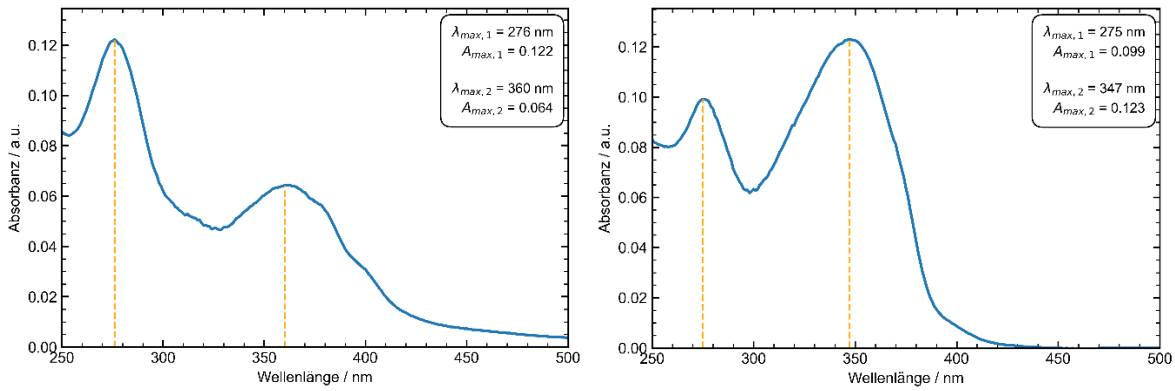
A67: UV/Vis-Absorptionsspektrum des Komplexes PLM017 in Dichlormethan [c = 2,5 mg/l] (links); UV/Vis-Absorptionsspektrum des Komplexes PLM018 in Dichlormethan [c = 2,5 mg/l] (rechts)



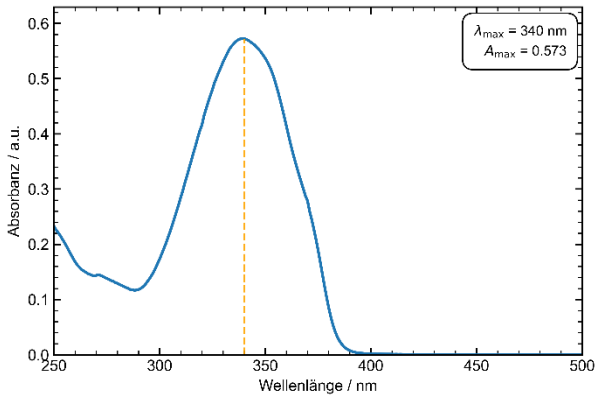
A68: UV/Vis-Absorptionsspektrum des Komplexes PLM019 in Dichlormethan [c = 2,5 mg/l] (links); UV/Vis-Absorptionsspektrum des Komplexes PLM022 in Dichlormethan [c = 2,5 mg/l] (rechts)



A69: UV/Vis-Absorptionsspektrum des Komplexes PLM023 in Dichlormethan [c = 2,5 mg/l] (links); UV/Vis-Absorptionsspektrum des Komplexes PLM039 in Dichlormethan [c = 2,5 mg/l] (rechts)

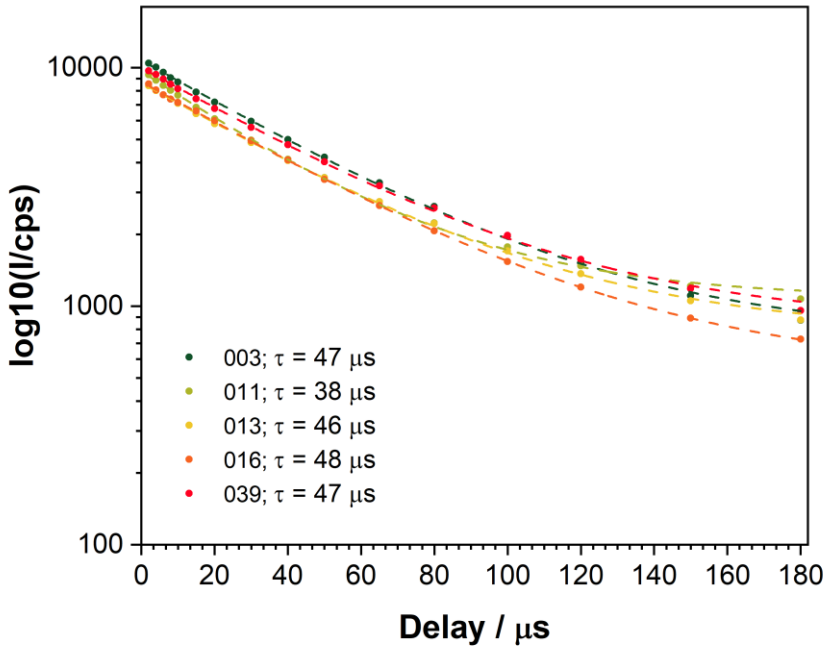


A70: UV/Vis-Absorptionsspektrum des Komplexes PLM041 in Dichlormethan [c = 2,5 mg/l] (links); UV/Vis-Absorptionsspektrum des Komplexes PLM042 in Dichlormethan [c = 2,5 mg/l] (rechts)

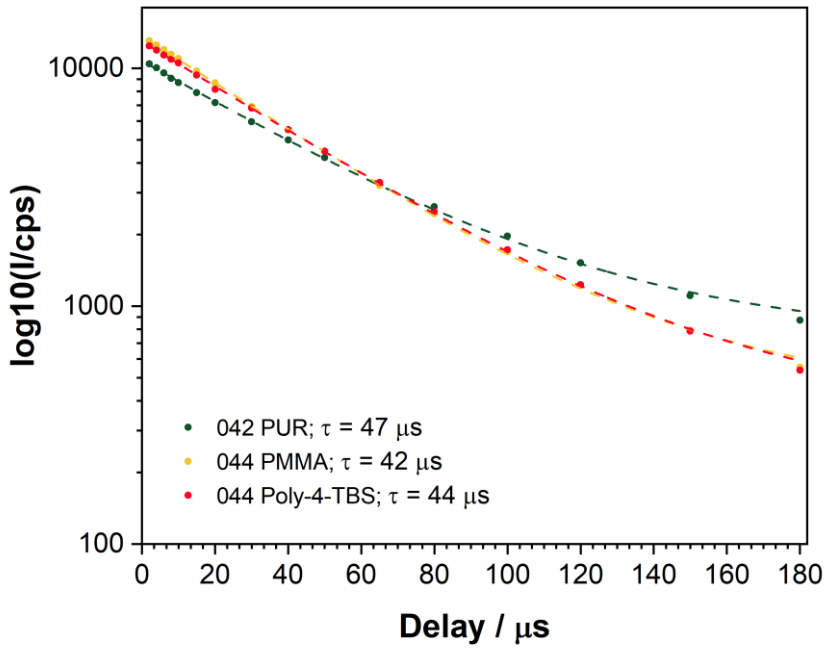


A71: UV/Vis-Absorptionsspektrum des Liganden OV309 in Dichlormethan [c = 10 mg/l]

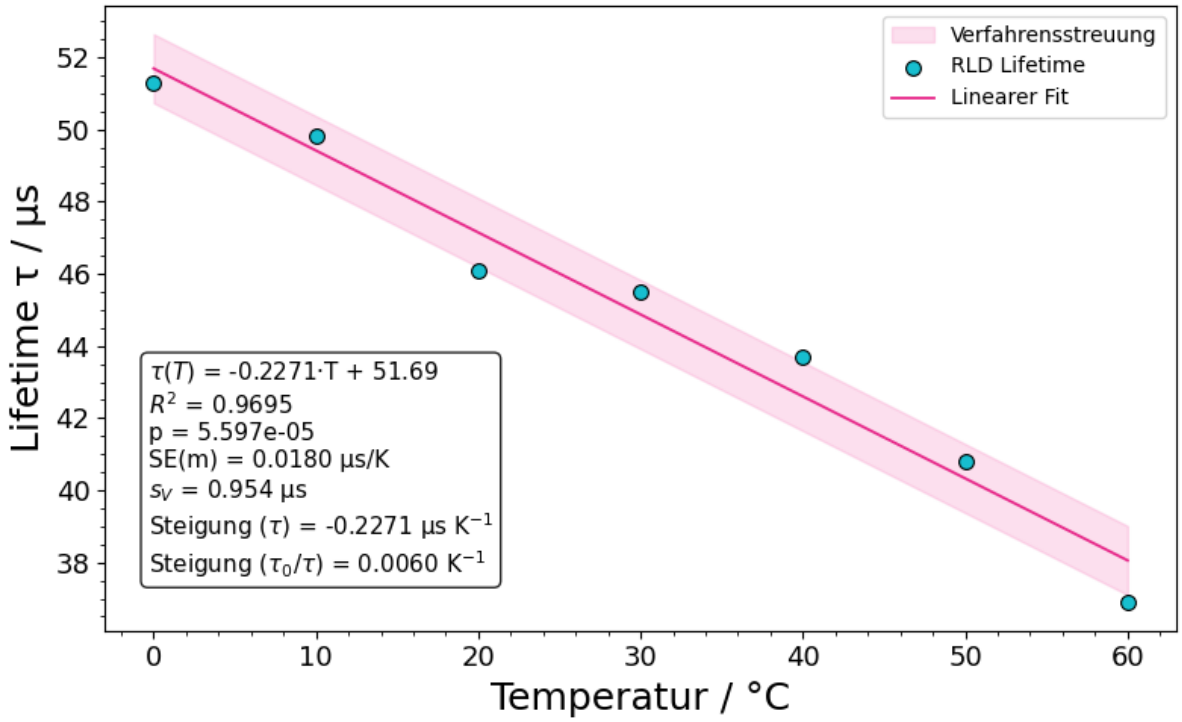
8.7 Temperaturabhängige Lumineszenzlebensdauer-Messungen



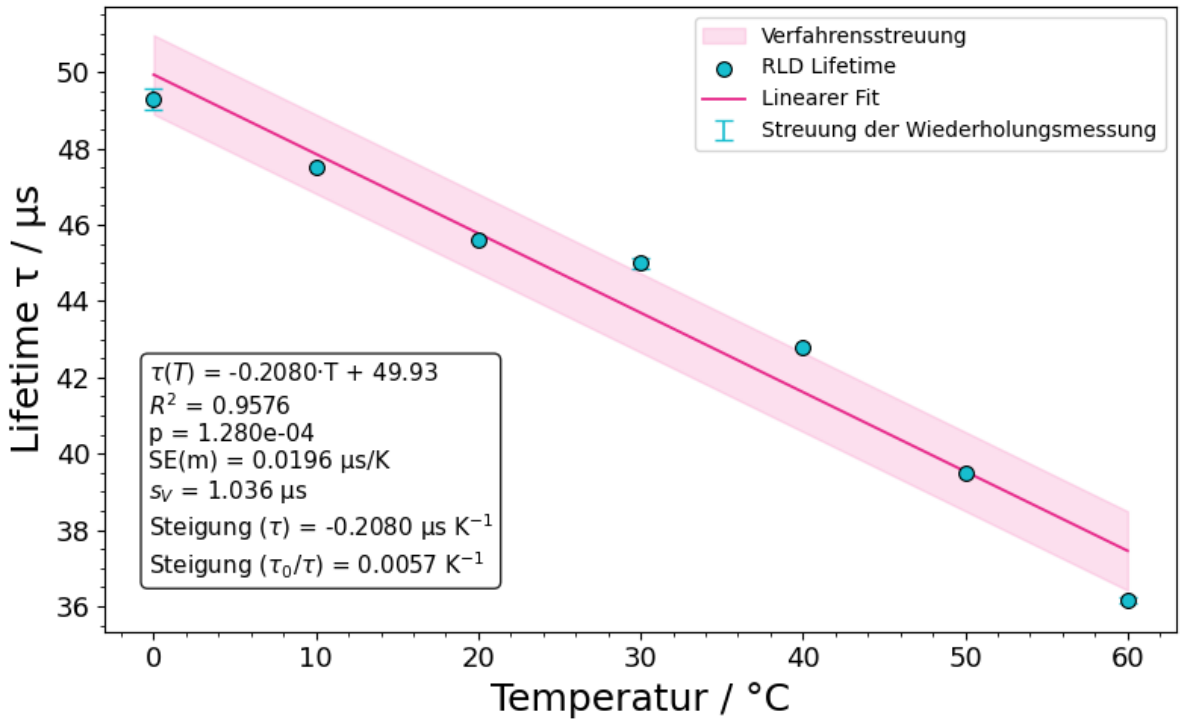
A72: Logarithmische Darstellung der temperaturabhängigen Lumineszenzabklingkurven von PLM003, -011, -013, -016, -019 mit monoexponentiellen Anpassungen bei 405 nm Anregung.



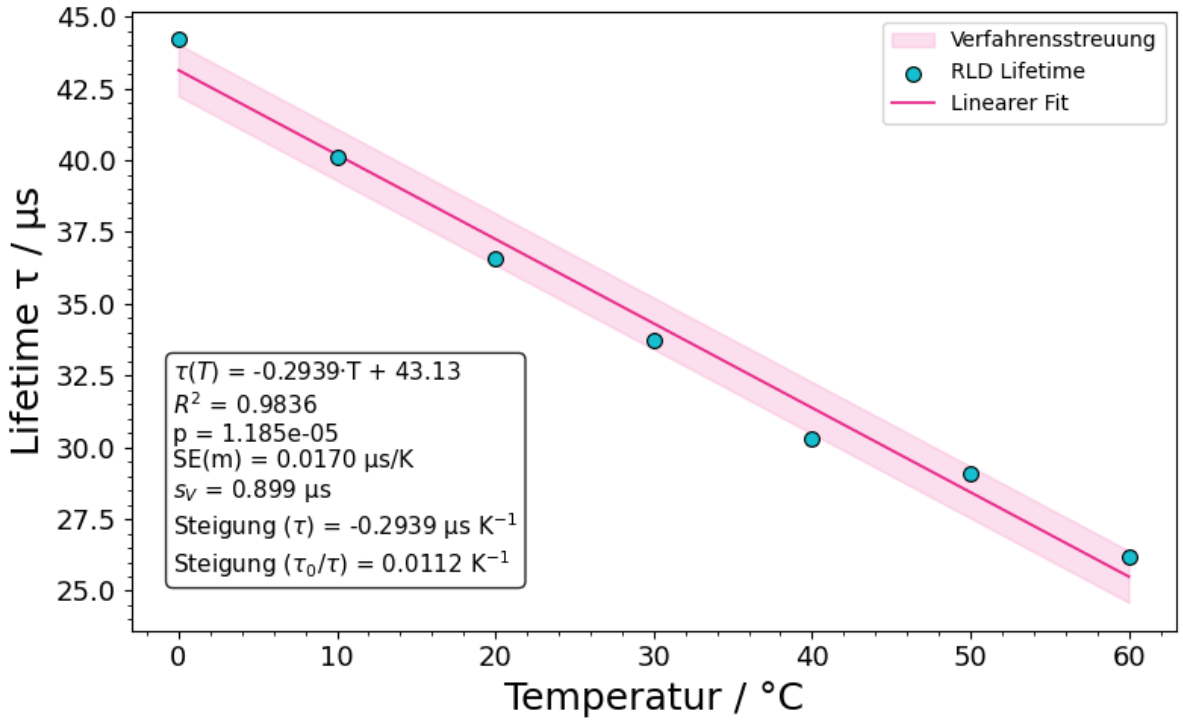
A73: Logarithmische Darstellung der temperaturabhängigen Lumineszenzabklingkurven von PLM42 und PLM044 (Polymervergleich) mit monoexponentiellen Anpassungen bei 405 nm Anregung.



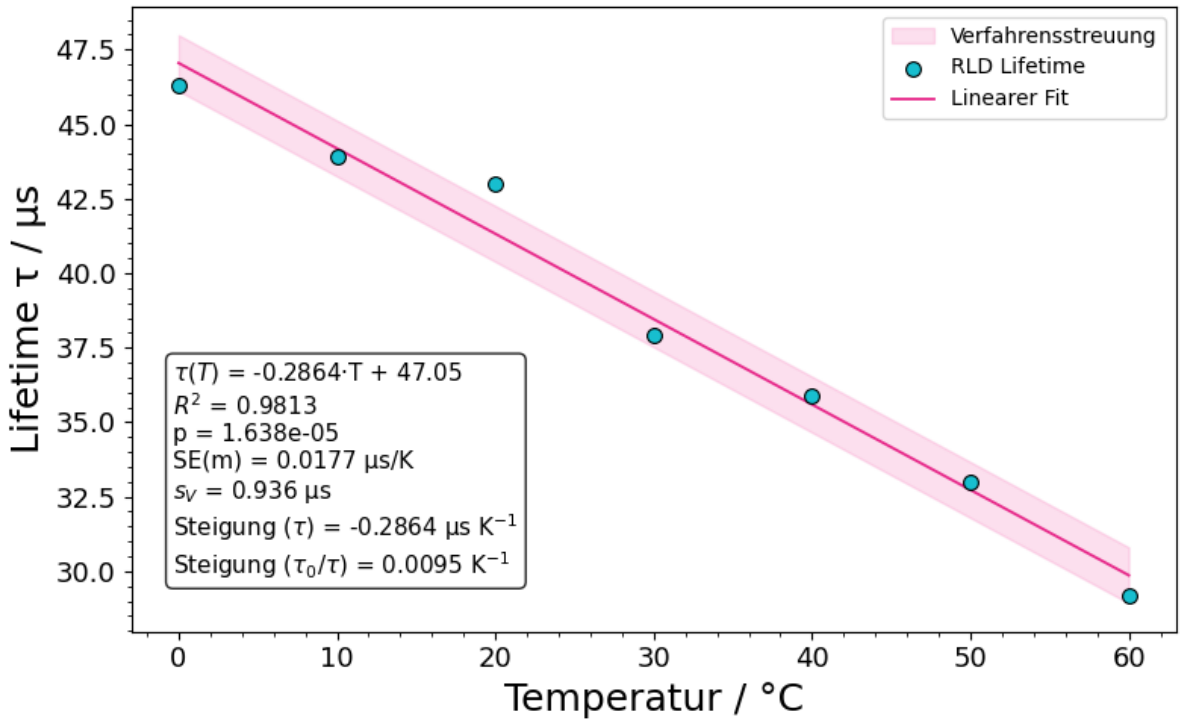
A74: Temperaturabhängige Änderung der mittels RLD bestimmten effektiven Lifetime des Sm(III)-TSP-Systems PLM003 bei 365 nm Anregung.



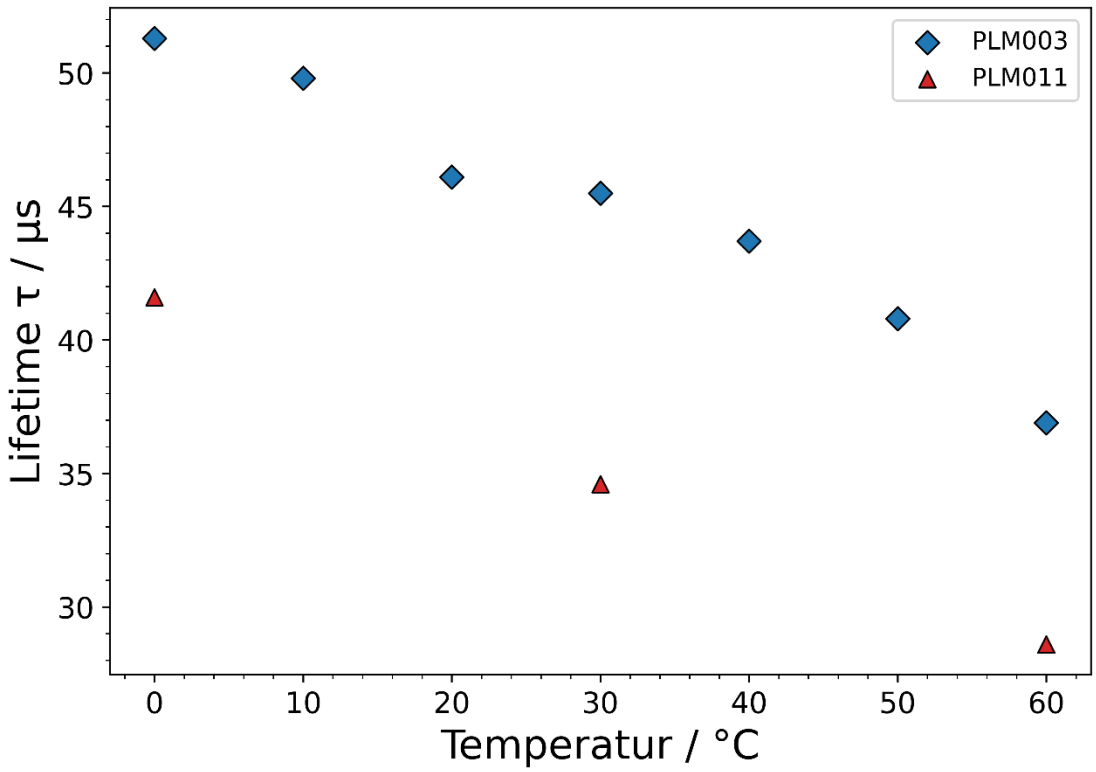
A75: Temperaturabhängige Änderung der mittels RLD bestimmten effektiven Lifetime des Sm(III)-TSP-Systems PLM013 bei 365 nm Anregung.



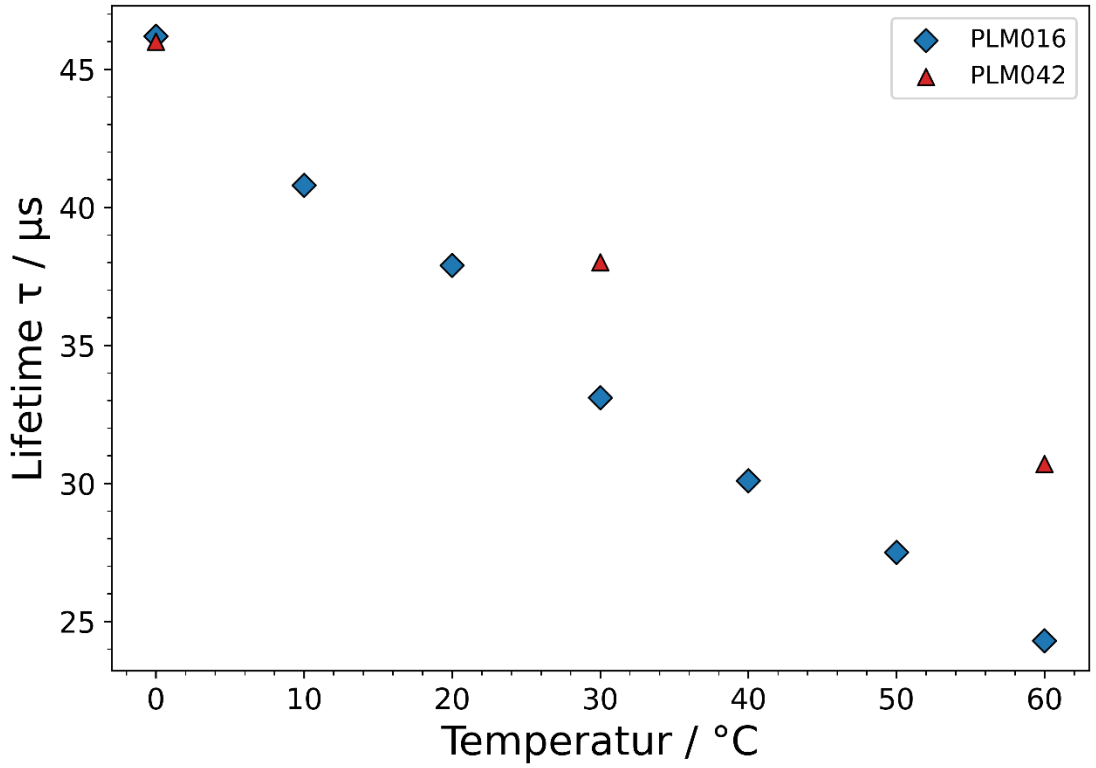
A76: Temperaturabhängige Änderung der mittels RLD bestimmten effektiven Lifetime des Sm(III)-TSP-Systems PLM042 in PUR bei 405 nm Anregung.



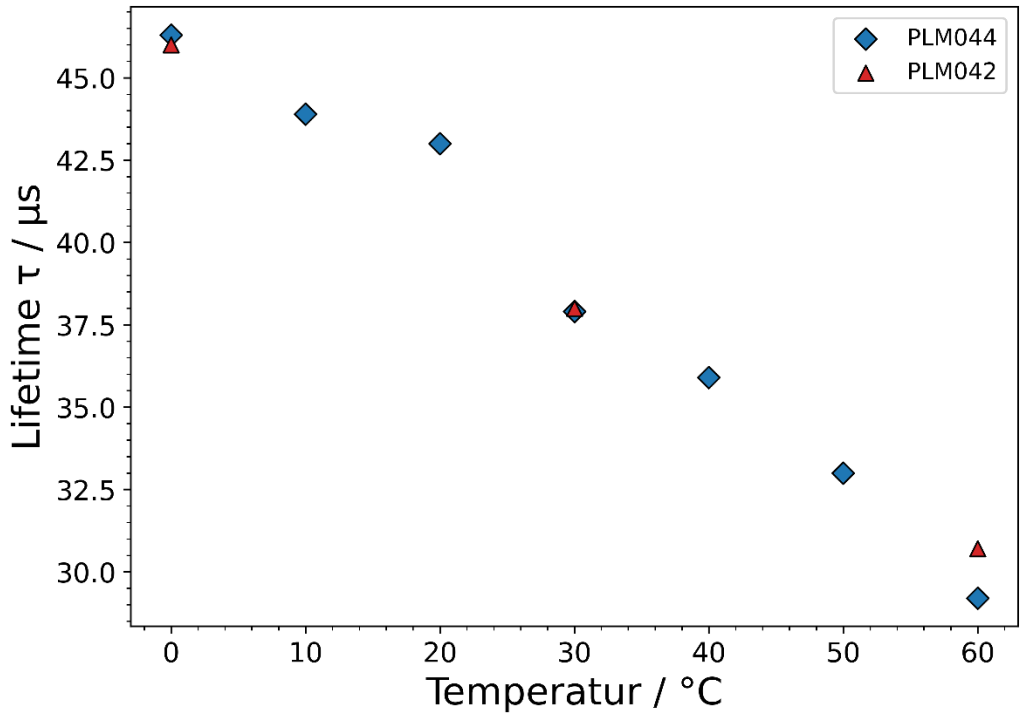
A77: Temperaturabhängige Änderung der mittels RLD bestimmten effektiven Lifetime des Sm(III)-TSP-Systems PLM044 in PMMA bei 405 nm Anregung.



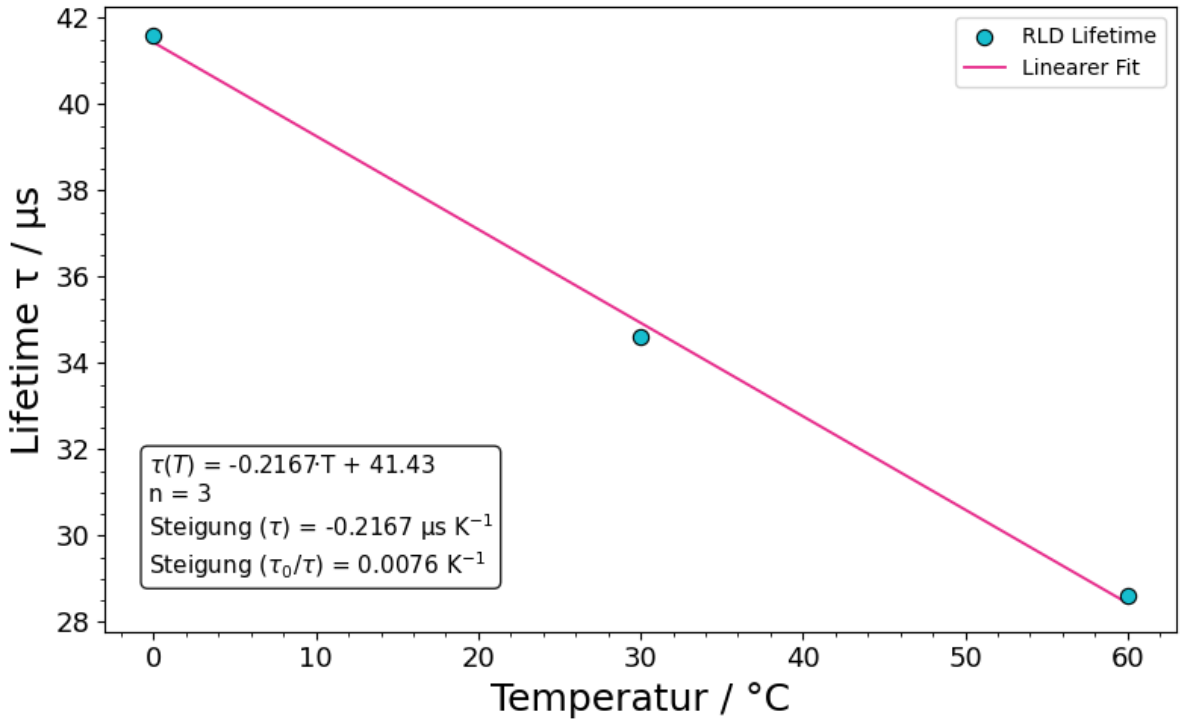
A78: Vergleich der temperaturabhängigen effektiven Lifetime der Sm(III)-TSP-Systeme PLM003 und PLM011 im Temperaturbereich von 0–60 °C, bestimmt mittels Rapid-Lifetime-Determination (RLD).



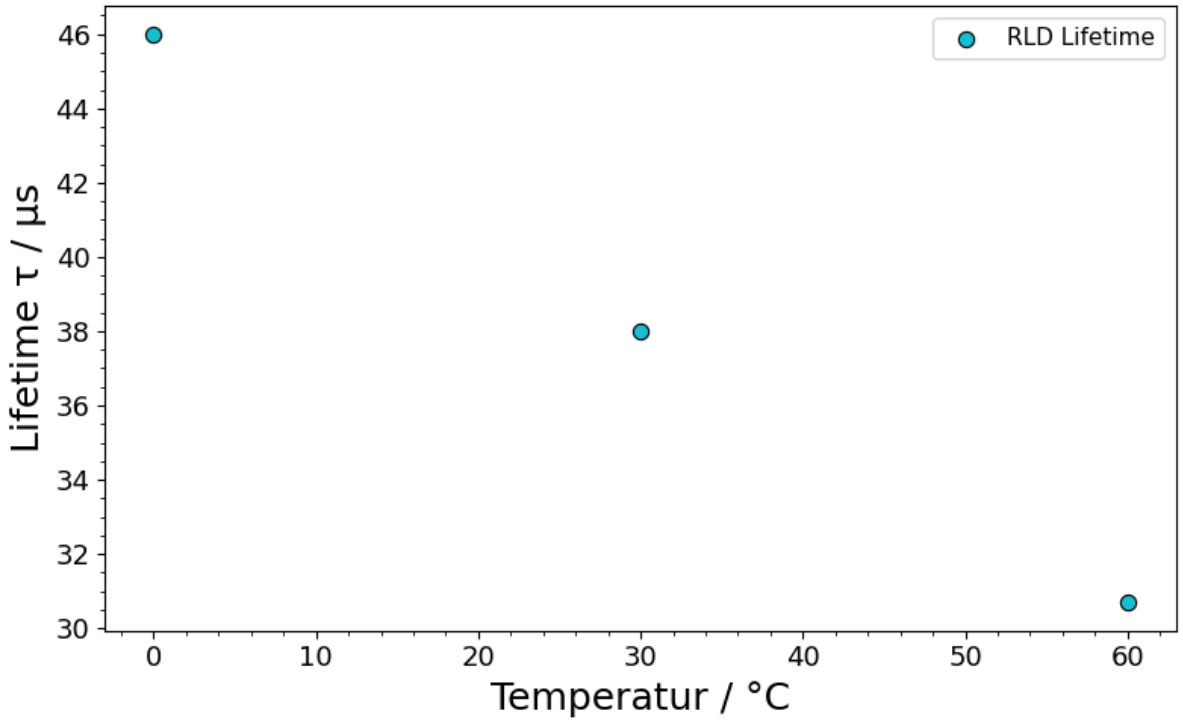
A79: Vergleich der temperaturabhängigen effektiven Lifetime der Sm(III)-TSP-Systeme PLM016 und PLM042 im Temperaturbereich von 0–60 °C, bestimmt mittels Rapid-Lifetime-Determination (RLD).



A80: Vergleich der temperaturabhängigen effektiven Lifetime der Sm(III)-TSP-Systeme PLM042 PUR und PLM044 PMMA im Temperaturbereich von 0–60 °C, bestimmt mittels Rapid-Lifetime-Determination (RLD).



A81: Temperaturabhängige Änderung der mittels RLD bestimmten effektiven Lifetime des Sm(III)-TSP-Systems PLM011 bei 365 nm Anregung [n = 3].



A82: Temperaturabhängige Änderung der mittels RLD bestimmten effektiven Lifetime des Sm(III)-TSP-Systems PLM042 PUR bei 405 nm Anregung [n = 3 zur Validierung der vollständig gefitteten Abklingkurven].

8.8 TD-DFT-berechnete Singulett-Anregungszustände

ABSORPTION SPECTRUM VIA TRANSITION ELECTRIC DIPOLE MOMENTS

Transition	Energy (eV)	Energy (cm-1)	Wavelength (nm)	fosc(D2)	D2 (au**2)	DX (au)	DY (au)	DZ (au)
0-1A -> 1-1A	3.722906	30027.3	333.0	0.000079147	0.00087	0.00004	-0.00010	0.02946
0-1A -> 2-1A	3.968738	32010.0	312.4	0.720731328	7.41247	-2.68537	0.44859	0.00004
0-1A -> 3-1A	4.032928	32527.8	307.4	0.000158139	0.00160	0.00068	-0.00003	0.04000
0-1A -> 4-1A	4.220561	34041.1	293.8	0.130912683	1.26606	-1.12511	0.01395	-0.00011
0-1A -> 5-1A	4.628194	37328.9	267.9	0.023253874	0.20508	0.04788	-0.45032	0.00006
0-1A -> 6-1A	4.671782	37680.5	265.4	0.025328177	0.22129	0.25195	0.39725	-0.00005
0-1A -> 7-1A	4.798535	38702.8	258.4	0.003668218	0.03120	-0.00000	0.00003	0.17664
0-1A -> 8-1A	4.894447	39476.4	253.3	0.007579713	0.06321	-0.13238	-0.21374	0.00002
0-1A -> 9-1A	5.152828	41560.4	240.6	0.217098589	1.71970	-1.31137	-0.00179	0.00005
0-1A -> 10-1A	5.215841	42068.6	237.7	0.000019093	0.00015	-0.00039	-0.00028	0.01221
0-1A -> 11-1A	5.354581	43187.6	231.5	0.045389202	0.34599	0.58344	0.07478	0.00010
0-1A -> 12-1A	5.444803	43915.3	227.7	0.020835140	0.15619	-0.13982	0.36965	-0.00006
0-1A -> 13-1A	5.470846	44125.4	226.6	0.000011340	0.00008	-0.00000	0.00002	0.00920
0-1A -> 14-1A	5.660599	45655.8	219.0	0.059320236	0.42774	-0.50287	0.41816	-0.00008
0-1A -> 15-1A	5.704872	46012.9	217.3	0.001612184	0.01153	0.08326	0.06784	-0.00007
0-1A -> 16-1A	5.757299	46435.8	215.4	0.000216158	0.00153	0.00036	-0.00053	-0.03914
0-1A -> 17-1A	5.848020	47167.5	212.0	0.128506360	0.89693	0.93647	0.14124	0.00011
0-1A -> 18-1A	5.942286	47927.8	208.6	0.078728164	0.54078	0.17824	0.71345	0.00004
0-1A -> 19-1A	6.019095	48547.3	206.0	0.000412895	0.00280	0.00167	0.00326	-0.05279
0-1A -> 20-1A	6.137139	49499.4	202.0	0.039192350	0.26066	0.17924	0.47805	0.00010
0-1A -> 21-1A	6.170752	49770.5	200.9	0.000000054	0.00000	-0.00043	0.00039	-0.00015
0-1A -> 22-1A	6.250589	50414.4	198.4	0.000188835	0.00123	-0.00019	0.00208	-0.03505
0-1A -> 23-1A	6.394500	51575.1	193.9	0.000689156	0.00440	-0.00181	-0.00056	-0.06630
0-1A -> 24-1A	6.410074	51700.7	193.4	0.021602532	0.13756	0.11468	0.35271	-0.00006
0-1A -> 25-1A	6.422589	51801.7	193.0	0.000307386	0.00195	0.00074	0.00003	0.04419
0-1A -> 26-1A	6.496928	52401.3	190.8	0.097139441	0.61028	-0.78042	0.03489	0.00010
0-1A -> 27-1A	6.671139	53806.4	185.9	0.135365458	0.82823	-0.62137	0.66493	-0.00039
0-1A -> 28-1A	6.681142	53887.0	185.6	0.000194033	0.00119	0.00959	-0.00883	-0.03186
0-1A -> 29-1A	6.683977	53909.9	185.5	0.000052079	0.00032	-0.00539	0.00516	-0.01620
0-1A -> 30-1A	6.842281	55186.7	181.2	0.002352212	0.01403	0.00083	0.00061	0.11845
0-1A -> 31-1A	6.856621	55302.4	180.8	0.046465010	0.27660	0.06951	-0.52132	0.00033
0-1A -> 32-1A	7.003694	56488.6	177.0	0.067359446	0.39257	0.59607	-0.19306	-0.00000
0-1A -> 33-1A	7.045868	56828.8	176.0	0.000617195	0.00358	-0.00195	-0.00071	0.05976
0-1A -> 34-1A	7.079044	57096.3	175.1	0.000752143	0.00434	-0.00049	-0.00039	-0.06585
0-1A -> 35-1A	7.099730	57263.2	174.6	0.131110404	0.75377	-0.43850	-0.74932	-0.00002
0-1A -> 36-1A	7.242431	58414.2	171.2	0.018665684	0.10520	0.07372	-0.31585	-0.00003
0-1A -> 37-1A	7.290359	58800.7	170.1	0.000069591	0.00039	-0.00039	-0.00009	0.01973
0-1A -> 38-1A	7.324167	59073.4	169.3	0.021439430	0.11948	0.13424	0.31853	-0.00020
0-1A -> 39-1A	7.361130	59371.5	168.4	0.004529001	0.02511	-0.00082	0.15847	0.00008
0-1A -> 40-1A	7.460979	60176.9	166.2	0.000363052	0.00199	0.00097	-0.00028	0.04455
0-1A -> 41-1A	7.478255	60316.2	165.8	0.000000140	0.00000	-0.00059	-0.00035	0.00054
0-1A -> 42-1A	7.494736	60449.1	165.4	0.080402726	0.43788	-0.62469	-0.21827	0.00070
0-1A -> 43-1A	7.511090	60581.0	165.1	0.000533842	0.00290	0.01292	0.00296	0.05221
0-1A -> 44-1A	7.537703	60795.7	164.5	0.138604445	0.75055	-0.86607	0.02190	-0.00004
0-1A -> 45-1A	7.597525	61278.2	163.2	0.000612268	0.00329	-0.00503	0.00251	-0.05708
0-1A -> 46-1A	7.637997	61604.6	162.3	0.276703188	1.47869	-1.10705	0.50311	0.00090
0-1A -> 47-1A	7.704084	62137.6	160.9	0.001918529	0.01016	0.00204	-0.00076	0.10080
0-1A -> 48-1A	7.717649	62247.0	160.7	0.000220399	0.00117	-0.00081	-0.00058	-0.03413
0-1A -> 49-1A	7.736654	62400.3	160.3	0.001923284	0.01015	-0.00038	0.00052	0.10073
0-1A -> 50-1A	7.783714	62779.9	159.3	0.002578109	0.01352	-0.00504	-0.00475	-0.11607

A83: TD-DFT-berechnete Singulett-Anregungszustände mit Übergangsenergien, Wellenlängen und Oszillatorstärken des Liganden 3-Thiophen/3-Pyridin auf B3LYP-Level (ORCA-Output).

ABSORPTION SPECTRUM VIA TRANSITION ELECTRIC DIPOLE MOMENTS

Transition	Energy (eV)	Energy (cm-1)	Wavelength (nm)	fosc(D2)	D2 (au**2)	DX (au)	DY (au)	DZ (au)
0-1A -> 1-1A	3.468104	27972.1	357.5	0.000163665	0.00193	0.00013	-0.00003	-0.04389
0-1A -> 2-1A	3.879301	31288.7	319.6	0.000063271	0.00067	-0.00035	-0.00002	0.02580
0-1A -> 3-1A	3.997941	32245.6	310.1	0.883539363	9.02052	-3.00336	-0.01905	0.00005
0-1A -> 4-1A	4.088922	32979.4	303.2	0.000022234	0.00022	0.00029	0.00004	-0.01490
0-1A -> 5-1A	4.598832	37092.1	269.6	0.014856698	0.13186	0.16607	-0.32293	0.00008
0-1A -> 6-1A	4.632008	37359.7	267.7	0.001811302	0.01596	-0.00007	-0.00005	-0.12634
0-1A -> 7-1A	4.667254	37643.9	265.6	0.004863345	0.04253	0.19982	0.05103	-0.00008
0-1A -> 8-1A	4.777259	38531.2	259.5	0.005458145	0.04663	-0.00021	0.00005	0.21595
0-1A -> 9-1A	4.779802	38551.7	259.4	0.007454391	0.06366	-0.24671	0.05281	-0.00029
0-1A -> 10-1A	5.006156	40377.4	247.7	0.091933842	0.74957	0.85573	-0.13149	-0.00004
0-1A -> 11-1A	5.010536	40412.7	247.4	0.000044835	0.00037	-0.00050	0.00011	0.01910
0-1A -> 12-1A	5.100662	41139.6	243.1	0.040704291	0.32573	0.47758	0.31248	-0.00006
0-1A -> 13-1A	5.250617	42349.1	236.1	0.000002782	0.00002	0.00005	-0.00000	-0.00465
0-1A -> 14-1A	5.386399	43444.2	230.2	0.025465396	0.19297	-0.43886	-0.01923	0.00006
0-1A -> 15-1A	5.396801	43528.1	229.7	0.050747824	0.38382	-0.47492	0.39783	0.00006
0-1A -> 16-1A	5.426732	43769.6	228.5	0.000054960	0.00041	0.00028	-0.00013	-0.02033
0-1A -> 17-1A	5.549243	44757.7	223.4	0.000164256	0.00121	-0.00009	0.00009	-0.03476
0-1A -> 18-1A	5.702042	45990.1	217.4	0.179014803	1.28145	1.08333	-0.32840	0.00010
0-1A -> 19-1A	5.747804	46359.2	215.7	0.000277397	0.00197	0.00023	-0.00013	0.04438
0-1A -> 20-1A	5.905462	47630.8	209.9	0.080753609	0.55815	-0.38703	-0.63903	0.00010
0-1A -> 21-1A	5.943298	47935.9	208.6	0.035910894	0.24663	0.45240	0.20484	-0.00003
0-1A -> 22-1A	5.969674	48148.7	207.7	0.000287142	0.00196	-0.00003	0.00011	0.04431
0-1A -> 23-1A	6.119843	49359.9	202.6	0.000003252	0.00002	0.00028	-0.00008	0.00465
0-1A -> 24-1A	6.195343	49968.8	200.1	0.031482649	0.20742	-0.36610	0.27091	-0.00000
0-1A -> 25-1A	6.255782	50456.3	198.2	0.029139951	0.19013	-0.39241	-0.19011	-0.00006
0-1A -> 26-1A	6.483596	52293.7	191.2	0.008828369	0.05558	0.21096	-0.10523	0.00005
0-1A -> 27-1A	6.493894	52376.8	190.9	0.000772762	0.00486	-0.00016	0.00010	0.06969
0-1A -> 28-1A	6.548420	52816.6	189.3	0.000412849	0.00257	0.00005	0.00000	0.05073
0-1A -> 29-1A	6.564033	52942.5	188.9	0.000229629	0.00143	0.00001	0.00002	0.03779
0-1A -> 30-1A	6.617495	53373.7	187.4	0.019819735	0.12225	0.30042	-0.17888	0.00006
0-1A -> 31-1A	6.689788	53956.8	185.3	0.047090626	0.28732	-0.29344	-0.44857	0.00007
0-1A -> 32-1A	6.872064	55426.9	180.4	0.000325330	0.00193	-0.00005	0.00020	-0.04396
0-1A -> 33-1A	6.890987	55579.6	179.9	0.082812065	0.49052	0.12763	-0.68864	-0.00012
0-1A -> 34-1A	6.926116	55862.9	179.0	0.000598325	0.00353	-0.00009	0.00001	-0.05938
0-1A -> 35-1A	7.004375	56494.1	177.0	0.015648706	0.09119	-0.15681	-0.25807	0.00005
0-1A -> 36-1A	7.011806	56554.0	176.8	0.000286956	0.00167	0.00004	-0.00009	0.04087
0-1A -> 37-1A	7.037753	56763.3	176.2	0.080228144	0.46530	-0.27092	-0.62602	0.00006
0-1A -> 38-1A	7.180841	57917.4	172.7	0.000218009	0.00124	0.00003	0.00023	0.03520
0-1A -> 39-1A	7.197566	58052.3	172.3	0.041633330	0.23610	0.27727	-0.39903	-0.00019
0-1A -> 40-1A	7.278513	58705.2	170.3	0.284123378	1.59333	-0.75008	1.01524	-0.00016
0-1A -> 41-1A	7.315341	59002.2	169.5	0.057005222	0.31807	-0.28612	0.48601	-0.00006
0-1A -> 42-1A	7.384826	59562.6	167.9	0.139138369	0.76904	0.76935	0.42088	-0.00001
0-1A -> 43-1A	7.390645	59609.6	167.8	0.000239300	0.00132	-0.00039	-0.00016	0.03635
0-1A -> 44-1A	7.470024	60249.8	166.0	0.365436501	1.99679	1.33032	0.47647	0.00003
0-1A -> 45-1A	7.551014	60903.0	164.2	0.000547097	0.00296	0.00007	0.00025	0.05438
0-1A -> 46-1A	7.673897	61894.2	161.6	0.000486115	0.00259	0.00062	0.00013	-0.05085
0-1A -> 47-1A	7.680169	61944.7	161.4	0.015863523	0.08431	-0.28799	0.03701	-0.00006
0-1A -> 48-1A	7.787134	62807.5	159.2	0.000269864	0.00141	-0.00001	0.00000	-0.03761
0-1A -> 49-1A	7.803270	62937.6	158.9	0.124280059	0.65008	-0.80427	0.05689	0.00016
0-1A -> 50-1A	7.830991	63161.2	158.3	0.000173363	0.00090	0.00001	0.00002	0.03006

A84: TD-DFT-berechnete Singulett-Anregungszustände mit Übergangsenergien, Wellenlängen und Oszillatorstärken des Liganden 3-Pyridin/3-Pyridin auf B3LYP-Level (ORCA-Output).