

Organische Elektronik

Elektronische Prozesse in organischen Halbleitern

2. Elektronische Zustände eines Moleküls

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg



UNI
FREIBURG

Dr. Till Biskup

Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Sommersemester 2018



Zentrale Aspekte



- ❖ Elektronische Zustände sind der Ausgangspunkt und die Grundlage aller elektronischen Prozesse.
- ❖ In Molekülen sind Orbitale, Konfigurationen und Zustände klar voneinander unterschieden.
- ❖ Die Schrödinger-Gleichung erlaubt die Beschreibung von Orbitalen und letztlich der chemischen Bindung.
- ❖ Exakte Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind nur für einfache Atome möglich.
- ❖ Die Beschreibungen angeregter Zustände von Molekülen muss Wechselwirkungen der Elektronen berücksichtigen.

Kontext: Elektronische Prozesse in organischen Halbleitern

Atomorbitale: kurze Wiederholung zur Quantenmechanik

Chemische Bindung: von Atom- zu Molekülorbitalen

Von Orbitalen zu Zuständen

- ▶ Elektronische Prozesse gehen mit Änderungen der Gesamtenergie des Systems einher.
 - Absorption und Emission elektromagnetischer Strahlung
 - Ladungsinjektion, -Transfer und -Extraktion
- ▶ Die Gesamtenergie des Systems lässt sich auf molekularer Ebene nur quantenmechanisch beschreiben.
 - Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind die Energieeigenwerte und zugehörigen Wellenfunktionen.
 - Analytische Lösungen existieren nur für Atome.
- ▶ Organische Halbleiter bestehen überwiegend aus konjugierten organischen Molekülen.
 - Quantenmechanik jenseits des Wasserstoffatoms
 - Hybridisierung und chemische Bindung

Ausgangspunkt: Gesamtenergie E eines Teilchens, bestehend aus der kinetischen Energie T und der potentiellen Energie V :

$$E = T + V = \frac{1}{2}m \left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \right) + V(x, y, z)$$

beziehungsweise mit dem Impuls $p = mv$

$$E = T + V = \frac{1}{2m} \left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \right) + V(x, y, z)$$

Klassisch kann die Energie als Funktion der Impuls- und Ortskoordinaten (Hamilton-Funktion, $\mathcal{H}$) geschrieben werden:

$$E = \mathcal{H}(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$$

Durch Substitution

$$p_x \rightarrow \hbar i \frac{\partial}{\partial x} \quad (\text{analog für } y, z)$$

ergibt sich der Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}$ zu

$$\hat{\mathcal{H}} = \mathcal{H} \left(x, y, z, \hbar i \frac{\partial}{\partial x}, \hbar i \frac{\partial}{\partial y}, \hbar i \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

und damit die Schrödinger-Gleichung zu

$$E\psi = \hat{\mathcal{H}}\psi$$

Randbedingungen

- ▶ ψ muss ebenso wie die erste Ableitung stetig sein.
- ▶ ψ muss eine eindeutige Funktion sein.
- ▶ ψ muss überall endlich sein, insbesondere $\psi(r \rightarrow \infty) = 0$.

Normierungsintegral

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1$$

Wahrscheinlichkeitsdichte

$$|\psi|^2 = \psi \cdot \psi^*$$

Der Hamilton-Operator für ein Atom mit der Kernladungszahl Z und nur ein Elektron lautet:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

Geht man in ein sphärisches Polarkoordinatensystem über,

$$\vec{r} \rightarrow r, \vartheta, \varphi$$

hängt der Hamilton-Operator nur noch vom Abstand, nicht aber vom Winkel ab, und die Wellenfunktion lässt sich separieren:

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) P_l^m(\cos \vartheta) \exp(im\varphi)$$

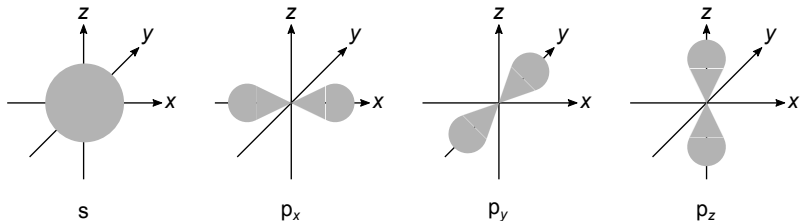
Die Indizes n, l, m sind die entsprechenden Quantenzahlen:

n Hauptquantenzahl

l Drehimpulsquantenzahl

m magnetische Quantenzahl

Das Resultat sind die bekannten Atomorbitale:



- ▶ Einfache, aber nützliche Idee der chemischen Bindung:
 - Paar von Elektronen, die von zwei Atomen geteilt werden
 - Elektronen befinden sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit in einer „Bahn“ um Atom 1 wie um Atom 2.
 - Entsprechend können sie nicht mehr Atomorbitalen, sondern müssen Molekülorbitalen zugeordnet werden.

- ▶ Ziel: Verständnis der optischen und elektronischen Prozesse in organischen Molekülen
 - Es reicht nicht zu wissen, dass es Molekülorbitale gibt.
 - Die Energie der Molekülorbitale ist entscheidend.

- 👉 Lösungen der Schrödinger-Gleichung für Moleküle
- 👉 Einfachstes denkbare Molekül als Modell: H_2^+ -Ion

Schrödinger-Gleichung für das H_2^+ -Ion

Problem: Es gibt keine analytische Lösung

“ *It is an unfortunate fact that, having arrived in sight of the promised land, we are forced to make an approximation at the outset. Even the simplest molecule, H_2^+ , consists of three particles, and its Schrödinger equation cannot be solved analytically.*

– Atkins und Friedman

Hamilton-Operator für H_2^+ , mit der kinetischen Energie des Elektrons (T_e) und der Kerne (T_N), der potentiellen Energie (V):

$$\hat{H} = T_e + T_N + V$$

Zugehörige Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{H}\Psi(z, Z_1, Z_2) = E\Psi(z, Z_1, Z_2)$$

Born-Oppenheimer-Näherung

Die unterschiedliche Masse von Elektronen und Kernen erlaubt die Separation der Schrödinger-Gleichung.

Separation der Gesamtwellenfunktion Ψ in getrennte Wellenfunktionen für das Elektron (ψ) und die Kerne (ψ_N):

$$\Psi(z, Z_1, Z_2) = \psi(z; Z_1, Z_2)\psi_N(Z_1, Z_2)$$

- Innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung ist die Schrödinger-Gleichung für das H_2^+ -Ion exakt lösbar.
- Für Moleküle mit mehr als einem Elektron gibt es keine exakten Lösungen mehr.

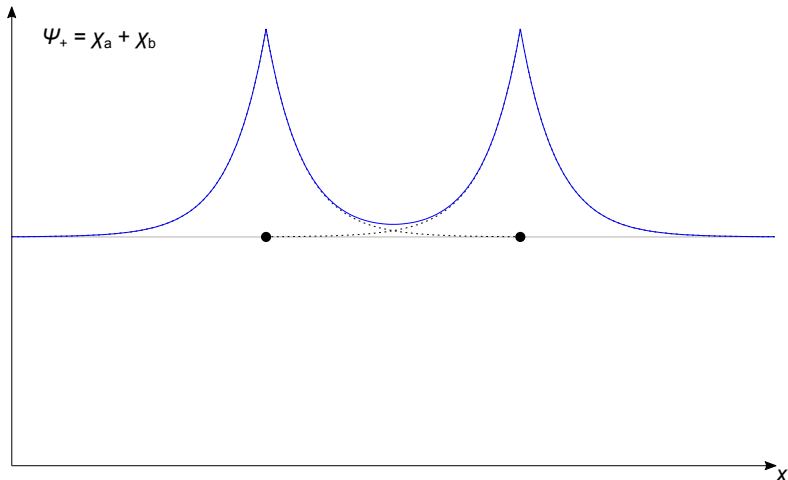
Molekülorbitale ψ als Linearkombination von Atomorbitalen χ :

$$\psi = \sum_i c_i \chi_i$$

- ▶ **symmetrische Wellenfunktion**, $\psi_+ = \chi_A + \chi_B$
 - endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen beiden Atomen
 - Abstoßungskräfte der beiden Kerne werden aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung teilweise abgeschirmt
- ▶ **antisymmetrische Wellenfunktion**, $\psi_- = \chi_A - \chi_B$
 - verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen beiden Atomen
 - keine Abschirmung der Abstoßungskräfte der beiden Kerne

LCAO für das H_2^+ -Ion

Auf dem Weg zur Erklärung der chemischen Bindung



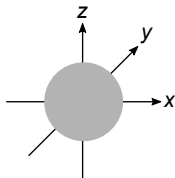
- ▶ Grundkonfiguration des Kohlenstoffs: $1s^2 2s^2 2p^2$
 - in dieser Form nur zwei Bindungen möglich
 - ▶ Hybridisierung der 2s- und 2p-Orbitale
 - insgesamt maximal vier Bindungen möglich
 - durch die Bindung freigesetzte Energie größer als die für die Hybridisierung aufzubringende
 - ▶ Hybridisierung der Kohlenstoff-Orbitale zentral für die Eigenschaften organischer Moleküle
 - sp^2 -Hybridisierung entscheidend für konjugierte Moleküle
 - organische Halbleiter enthalten meist konjugierte Systeme
-
- ☞ sp^2 -Hybridisierung führt zu π -Orbitalen
 - ☞ π -Orbitale sind leicht anzuregen

Atom- und Hybridorbitale

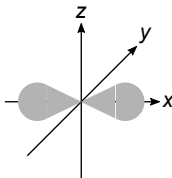
Beispiele für Hybridisierung von s- und p-Orbitalen



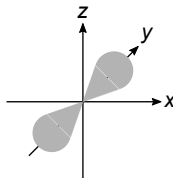
UNI
FREIBURG



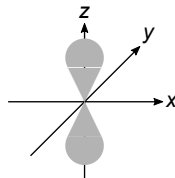
s



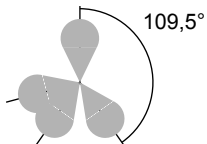
p_x



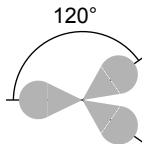
p_y



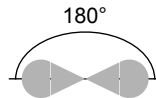
p_z



sp^3



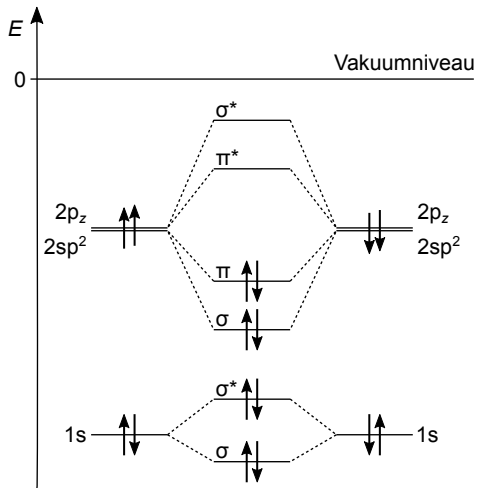
sp^2



sp

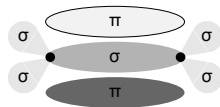
Energieniveauschema für die sp^2 -Hybridisierung

Am Beispiel der C–C-Bindung im Ethen



LUMO

HOMO



Von Orbitalen zu Zuständen

Von Ein-Elektron- zu Mehr-Elektronen-Orbitalen

Ausgangspunkt: Ein-Elektron-Molekülorbitale ψ via LCAO

$$\psi = \sum_i c_i \chi_i$$

Koeffizienten c_i durch Lösen der Schrödinger-Gleichung

$$\hat{\mathcal{H}}\psi = E\psi$$

Auffüllen mit der Zahl der Elektronen, die im Molekül vorliegen.
Mehr-Elektronen-Wellenfunktion Ψ (Grundzustand):

$$\Psi = \prod_i \psi_i$$

Problem: Wechselwirkungen von Elektronen wurden ignoriert.

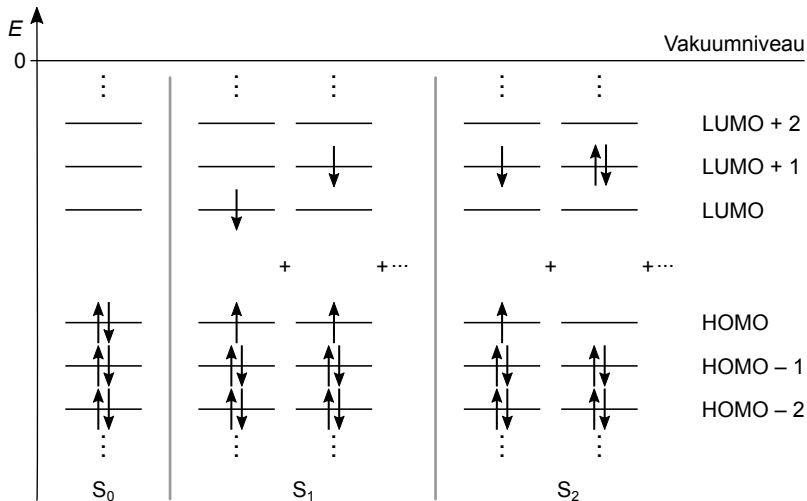
Konfiguration

Verteilung der Elektronen auf die Molekülorbitale.

- ▶ Idee der Konfigurationswechselwirkung
 - angeregte Zustände als Linearkombinationen unterschiedlicher Konfigurationen
 - Zustand kann aus Superposition vieler verschiedener Konfigurationen erzeugt werden
- ▶ Praxis für viele organische Moleküle
 - erster angeregter Singulett-Zustand (S_1) zu 80–95% durch je ein Elektron in HOMO und LUMO beschreibbar
 - weitere Anteile durch andere Konfigurationen beschrieben

Konfigurationswechselwirkung

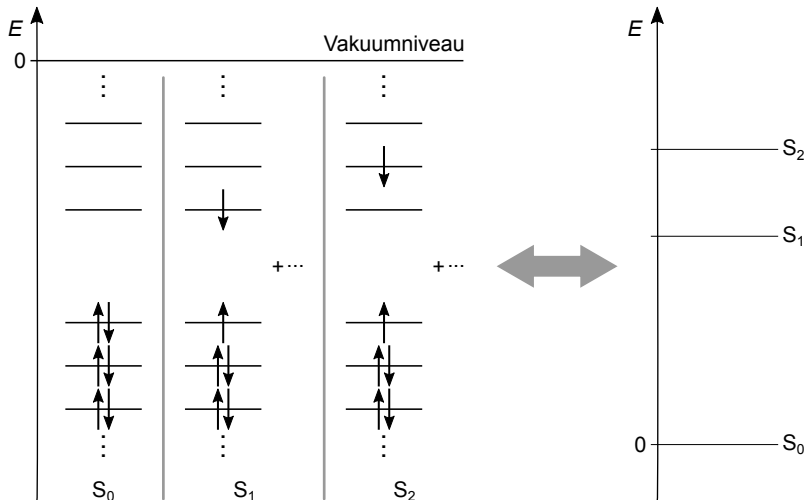
Schema für angeregte Singulettzustände



- ▶ Ausgangspunkt
 - Ein-Elektronen-Atome: Orbital und Zustand identisch
 - Moleküle: Unterscheidung essentiell für die Betrachtung
- ▶ Orbitaldiagramm
 - Orbitalenergien sind negativ: Elektronen sind gebunden.
 - Elektron–Elektron-Wechselwirkungen sind nicht darstellbar.
 - direkter Bezug zu Lösungen der Schrödinger-Gleichung
- ▶ Zustandsdiagramm
 - Grundzustand eines Moleküls wird zu Null gesetzt.
 - Angeregte Zustände haben positive Energien.
 - Unterschiedliche Energien von Singulett- und Triplett-Zuständen können einfach dargestellt werden.

Orbitale und Zustände

Unterschiede zwischen Orbital- und Zustandsdiagrammen



- ▶ Orbitale und Zustände können nicht gleichzeitig sinnvoll in einem Diagramm dargestellt werden.
- ▶ HOMO und LUMO sind Orbitale, keine Zustände.
- ▶ Die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO ist nur eine sehr grobe Näherung für die Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand.
- ▶ Molekülorbitale basieren auf Ein-Elektronen-Orbitalen.
- ▶ Experimentell bestimmte Werte für Ionisierungspotential und Elektronenaffinität unterscheiden sich von den berechneten Energien für HOMO und LUMO.



Zentrale Aspekte

- ❖ Elektronische Zustände sind der Ausgangspunkt und die Grundlage aller elektronischen Prozesse.
- ❖ In Molekülen sind Orbitale, Konfigurationen und Zustände klar voneinander unterschieden.
- ❖ Die Schrödinger-Gleichung erlaubt die Beschreibung von Orbitalen und letztlich der chemischen Bindung.
- ❖ Exakte Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind nur für einfache Atome möglich.
- ❖ Die Beschreibungen angeregter Zustände von Molekülen muss Wechselwirkungen der Elektronen berücksichtigen.