

# Organische Elektronik

## Elektronische Prozesse in organischen Halbleitern

### 6. Angeregte Moleküle in kristallinen Phasen – Frenkel-Exziton

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg



**UNI  
FREIBURG**

Dr. Till Biskup

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



- 🔑 In der organischen Elektronik spielen Wechselwirkungen einer großen Zahl von Molekülen eine wichtige Rolle.
- 🔑 Das einfachste Konzept für ein Exziton ist eine regelmäßige, lineare Anordnung identischer Moleküle.
- 🔑 Die Wechselwirkung einer großen Zahl von Molekülen führt zu kontinuierlichen Energiebändern.
- 🔑 Kopplungsstärke und Variation der Energien entscheiden über kohärenten oder inkohärenten Energietransfer.
- 🔑 Abhängig vom Modus der Kopplung zwischen Molekülen dominiert Dexter- oder Förster-Energietransfer.

Ein Molekül pro Einheitszelle

Zwei Moleküle pro Einheitszelle

Kohärente und inkohärente Bewegung von Frenkel-Exzitonen

Förster- und Dexter-Energietransfer



- ▶ Ziel
  - konzeptioneller Rahmen für optische Anregung in kristallinen Phasen
- ▶ einfachster Ansatz
  - regelmäßige, lineare Anordnung  $N$  identischer Moleküle  $i$
- ▶ Eigenschaften der individuellen Moleküle  $i$ 
  - Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands:  $\Psi_i^0$
  - zugehöriger Hamilton-Operator:  $\hat{\mathcal{H}}_i$
  - Energie des Grundzustands:  $E_i^0$
- ▶ Kopplung zwischen Molekülen  $i$  und  $j$ 
  - durch die elektrostatische Interaktion  $V_{ij}$
  - analog zur Situation im Dimer

Hamilton-Operator des Gesamtsystems:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathcal{H}}_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N V_{ij}$$

mit den Hamilton-Operatoren  $\hat{\mathcal{H}}_i$  der individuellen Moleküle  $i$  und dem Wechselwirkungsterm  $V_{ij}$  zwischen den Molekülen

Wellenfunktion  $\Psi_{\text{GS}}$  für den Grundzustand des Systems:

$$\Psi_{\text{GS}} = \mathcal{A} \prod_{i=1}^N \Psi_i^0$$

mit dem Antisymmetrisierungs-Operator  $\mathcal{A}$

Gesamtenergie  $E_g$  des Grundzustands:

$$E_g = \langle \Psi_{GS} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{GS} \rangle = \sum_{i=1}^N E_i^0 + D$$

mit

$$D = \left\langle \mathcal{A} \prod_{i=1}^N \Psi_i^0 \left| \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N V_{ij} \right| \mathcal{A} \prod_{i=1}^N \Psi_i^0 \right\rangle$$

- Die Energieverschiebung  $D$  resultiert aus der Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Molekülen.

- ▶ **angeregter Zustand**
  - Anregung eines Moleküls  $j$  im Ensemble
  - wird durch die Kopplung  $V_{ij}$  an die anderen Moleküle weitergegeben
- ▶ **Alle Moleküle sind identisch.**
  - Es ist egal, welches Molekül angeregt wird.
  - $N$  mögliche Realisierungen des angeregten Systems
- ▶ **mechanisches Analogon**
  - $N$  mit Federn gekoppelte Pendel
  - Anregung eines der gekoppelten Pendel
  - Propagation der Anregung durch die Federn

Wellenfunktion  $\Psi_E^j$  des gekoppelten Systems für die Anregung des Moleküls  $j$ :

$$\Psi_E^j = \Psi_j^* \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \Psi_i^0$$

mit der Wellenfunktion  $\Psi_j^*$  des angeregten Moleküls und der Wellenfunktionen  $\Psi_i^0$  der verbleibenden Moleküle in ihrem jeweiligen Grundzustand.

Für identische Moleküle gibt es  $N$  Wellenfunktionen  $\Psi_E^j$ , die ein einfach angeregtes System beschreiben.

Linearkombination der Wellenfunktionen mit den zugehörigen Koeffizienten  $c_j$  zur Lösung der Schrödinger-Gleichung:

$$\Psi_E = \sum_{j=1}^N c_j \Psi_E^j$$

☛ Koeffizienten durch Variationsprinzip (vgl. LCAO)

### Annahmen

- ▶ nur nächste Nachbarn
- ▶ Distanz  $a$  zwischen benachbarten Molekülen
- ▶ periodische Randbedingungen

Ergebnis:  $N$  Eigenfunktionen:

$$\Psi_E(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \exp(ikaj) \Psi_E^j$$

mit

$$k = 0, \pm \frac{2\pi}{Na}, \pm \frac{4\pi}{Na}, \dots, \pm \frac{\pi}{a}$$

und der Distanz  $a$  zwischen benachbarten Molekülen.

Spektrum der Eigenwerte durch Einsetzen der Eigenfunktionen in die Schrödinger-Gleichung

Hamilton-Operator des gekoppelten linearen Systems

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathcal{H}}_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N V_{ij}.$$

Eigenwerte der  $N$  Zustände

$$E_E(k) = \langle \Psi_E(k) | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_E(k) \rangle = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N E_j^0 + E_j^* + D' + 2\beta \cos(ka)$$

Die Energieverschiebung  $D'$  des angeregten Zustands resultiert aus der (i.d.R. gegenüber dem Grundzustand größeren) Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Molekülen:

$$D' = \left\langle \Psi_E^j \left| \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N V_{ij} \right| \Psi_E^j \right\rangle$$

Spektroskopisch zugänglich sind i.d.R. nur Energiedifferenzen:

$$\Delta E_E(k) = \Delta E_j + \Delta D + 2\beta \cos(ka)$$

mit

$$\Delta E_j = E_j^* - E_j^0 \quad \text{und} \quad \Delta D = D - D'$$

Die Wechselwirkungsenergie (Resonanzenergie)  $\beta$  zwischen benachbarten Molekülen ist gegeben zu:

$$\beta = \left\langle \Psi_E^j \left| \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N V_{ij} \right| \Psi_E^i \right\rangle$$

### ▶ Dimer

- zwei stationäre Lösungen:  $\Psi_{E_{\pm}} = (1/\sqrt{2})(\Psi_1^* \Psi_2 \pm \Psi_1 \Psi_2^*)$
- zwei Eigenzustände:  $\Delta E_{\pm} = \Delta E_1 + \Delta D \pm \beta$ ,  
aufgespalten durch  $2\beta$

### ▶ $N$ gekoppelte Moleküle

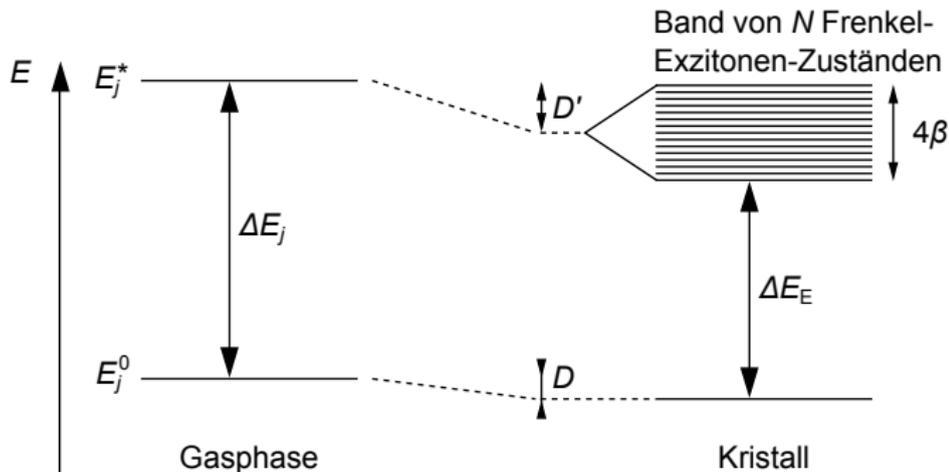
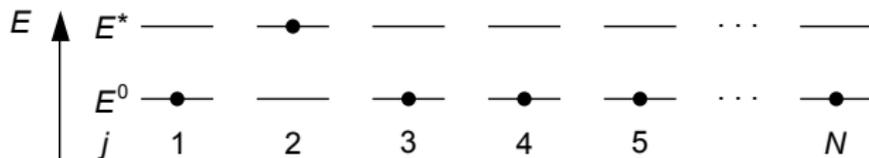
- $N$  Lösungen
- Superposition der Wellenfunktionen
- Satz delocalisierter Wellenfunktionen
- für großes  $N$ : Band angeregter Zustände mit der Breite  $4\beta$

### ▶ periodische Grenzbedingungen

- jeweils zwei Nachbarn zum Wechselwirken
- Grund für Faktor 2 zwischen Dimeraufspaltung ( $2\beta$ )  
und Breite des Exzitonbands ( $4\beta$ )

# Das Frenkel-Exziton

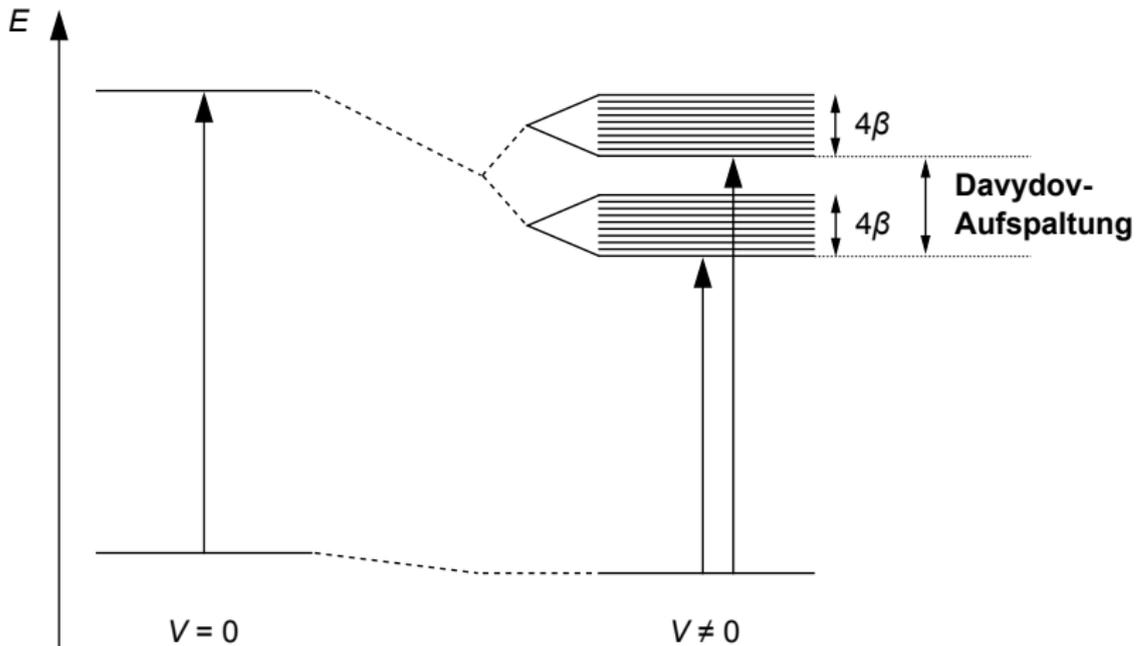
Energieniveauschemata für  $N$  ungekoppelte und gekoppelte Moleküle



- ▶ bislang vorgestellter Formalismus
  - Anregungen geordeter Systeme einzelner Moleküle
  - molekulare Kristalle mit einem Molekül pro Einheitszelle
- ▶ reale Systeme (molekulare Kristalle)
  - meist Dimer in der Einheitszelle
  - feste Anordnung der Moleküle im Dimer
  - macht eine Erweiterung des Formalismus notwendig
- ▶ Folgen
  - Dimer führt zur Aufspaltung des angeregten Zustands
  - Übergangsmomente abhängig von der Anordnung der Moleküle zueinander
- ☞ Wechselwirkung zwischen Einheitszellen im Kristall
- ☞ Aufspaltung in zwei Bänder: Davydov-Aufspaltung

# Energieniveauschema

$N$  gekoppelte Moleküle mit je zwei Molekülen in der Einheitszelle



- ▶ Voraussetzung des bisher entwickelten Exzitonen-Modells
  - perfekter Molekülkristall
  - Moleküle in Ruhe
  - Frenkel-Exziton bewegt sich kohärent wellenartig, bis es strahlend oder nichtstrahlend zerfällt.
- ▶ reale Situation
  - Molekülkristall niemals perfekt
  - Übergangsenergien zwischen Molekülen können variieren
  - zusätzlicher Term  $\Delta\hat{\mathcal{H}}_i$  im Hamilton-Operator

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N (\hat{\mathcal{H}}_i + \Delta\hat{\mathcal{H}}_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N V_{ij}$$

Energieniveaus hängen vom Verhältnis von  $\Delta\hat{H}_i$  und  $V_{ij}$  ab.

- ▶  $V_{ij} > \Delta\hat{H}_i$ 
  - gilt für bislang diskutierte Situationen
  - Frenkel-Exzitonen sind gute Beschreibung der angeregten Zustände des Systems
  - Energietransfer wellenartig: *kohärenter Energietransfer*
  
- ▶  $V_{ij} < \Delta\hat{H}_i$ 
  - Exzitonenband wird zerstört
  - Absorptionsspektrum liefert die Energieverteilung der individuellen molekularen Absorber
  - Absorptionsspektren normalerweise Gauß-Kurven
  - angeregter Zustand am besten als lokalisierter angeregter Zustand eines individuellen Moleküls beschreibbar
  - *inkohärenter Energietransfer*



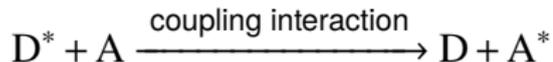
- ▶ Gründe für die „Unvollkommenheiten“:
  - (statische) energetische Unordnung
  - kollektive Bewegung der Moleküle bei endlicher Temperatur (Phononen)
- ▶ Defekte und Phononen können Exzitonen streuen
  - Kohärenz geht verloren
  - Dephasierungszeit: Zeitskala des Kohärenzverlustes
  - Dephasierungszeit verkürzt sich mit steigender Temperatur
- ▶ Modi des nichtstrahlenden inkohärenten Energietransfers
  - abhängig vom Kopplungspotential
  - Förster- und Dexter-Resonanzenergietransfer.



- ▶ inkohärenter Anregungsenergie transfer
  - von einem Don(at)or D zu einem Akzeptor A
- ▶ zwei generelle Möglichkeiten
  - strahlender (trivialer) Transfer
  - nichtstrahlender Transfer
- ▶ strahlender Transfer
  - Emission und Reabsorption von Licht
  - zwei aufeinanderfolgende Schritte
- ▶ nichtstrahlender Transfer
  - durch quantenmechanische Kopplung zwischen Molekülen
  - ein Schritt



- ▶ Mechanismus
  - Emission und Reabsorption von Licht
  - zwei aufeinanderfolgende Schritte
- ▶ Voraussetzung
  - effiziente Emission und Absorption
  - keine weiteren Wechselwirkungen notwendig
- ▶ Charakteristika und Auftreten
  - langreichweitig
  - häufig in verdünnter Lösung



### ▶ Mechanismus

- Ein-Schritt-Prozess
- zwei Mechanismen in Abhängigkeit von der dominierenden Kopplung zwischen den Molekülen

### ▶ Voraussetzung

- quantenmechanische Kopplung zwischen Molekülen
- Coulomb- und Austauschwechselwirkung

### ▶ Charakteristika und Auftreten

- vorherrschend in dichten Medien
- Normalfall in organischen elektronischen Bausteinen

- ▶ Förster-Transfer
  - Abstand zwischen D und A ist groß verglichen mit der Größe des jeweiligen Moleküls
  - Kopplung durch elektromagnetische Wechselwirkung zwischen Dipolen (Coulomb-Wechselwirkung)
  - durch den freien Raum (*through space*)
- ▶ Dexter-Transfer
  - Kopplung durch Austauschwechselwirkung
  - über Bindungen (*through bond*)
- ☛ Details zu Förster- und Dexter-Mechanismus folgen später.
- ☛ zunächst allgemeinere quantenmechanische Betrachtung des strahlungslosen inkohärenten Energietransfers



Die quantenmechanische Kopplung für den Energietransfer ist klein, deshalb kann die Ratenkonstante des Energietransfers aus *Fermis Goldener Regel* abgeleitet werden:

$$k_{\text{ET}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_i \rangle|^2 \rho_E.$$

Dabei ist  $\rho_E$  die Zustandsdichte, die mit dem spektralen Überlapp  $J$  zwischen Donor-Emission  $I_D(\lambda)$  und Akzeptor-Absorption  $\varepsilon_A(\lambda)$  zusammenhängt:

$$J = \int I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda.$$

- ▶  $\hat{H}'$ 
  - Kopplungs-Hamilton-Operator
  - enthält elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ladungsverteilungen von Donator und Akzeptor
- ▶  $\beta = \langle \Psi_f | \hat{H}' | \Psi_i \rangle$ 
  - elektronische Wechselwirkungsenergie

Donator und Akzeptor bilden ein System mit

$$\Psi_i = \mathcal{A} \Psi_D^* \Psi_A \quad \text{und} \quad \Psi_f = \mathcal{A} \Psi_D \Psi_A^*.$$

$\mathcal{A}$  ist der Antisymmetrisierungsoperator,  
 $\Psi$  enthält die elektronische und die Spinwellenfunktion.

Das System besitzt zwei relevante, nicht unterscheidbare Elektronen, entsprechend gilt:

$$\Psi_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \Psi_D^*(1) \Psi_A(2) - \Psi_D^*(2) \Psi_A(1) \right]$$

und

$$\Psi_f = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \Psi_D(1) \Psi_A^*(2) - \Psi_D(2) \Psi_A^*(1) \right] .$$

Einsetzen der Wellenfunktionen in die Gleichung für die elektronische Wechselwirkungsenergie  $\beta$  ergibt:

$$2\beta = \left\langle \left[ \Psi_D(1)\Psi_A^*(2) - \Psi_D(2)\Psi_A^*(1) \right] \left| \hat{\mathcal{H}}' \right| \left[ \Psi_D^*(1)\Psi_A(2) - \Psi_D^*(2)\Psi_A(1) \right] \right\rangle$$

und entsprechend

$$\begin{aligned} 2\beta = & \left\langle \Psi_D(1)\Psi_A^*(2) \left| \hat{\mathcal{H}}' \right| \Psi_D^*(1)\Psi_A(2) \right\rangle \\ & - \left\langle \Psi_D(1)\Psi_A^*(2) \left| \hat{\mathcal{H}}' \right| \Psi_D^*(2)\Psi_A(1) \right\rangle \\ & - \left\langle \Psi_D(2)\Psi_A^*(1) \left| \hat{\mathcal{H}}' \right| \Psi_D^*(1)\Psi_A(2) \right\rangle \\ & + \left\langle \Psi_D(2)\Psi_A^*(1) \left| \hat{\mathcal{H}}' \right| \Psi_D^*(2)\Psi_A(1) \right\rangle. \end{aligned}$$

Der erste und vierte Term bilden den Coulombterm  $\beta^C$ ,  
der zweite und dritte Term den Austauschterm  $\beta^E$ :

$$\beta = \beta^C - \beta^E$$

mit

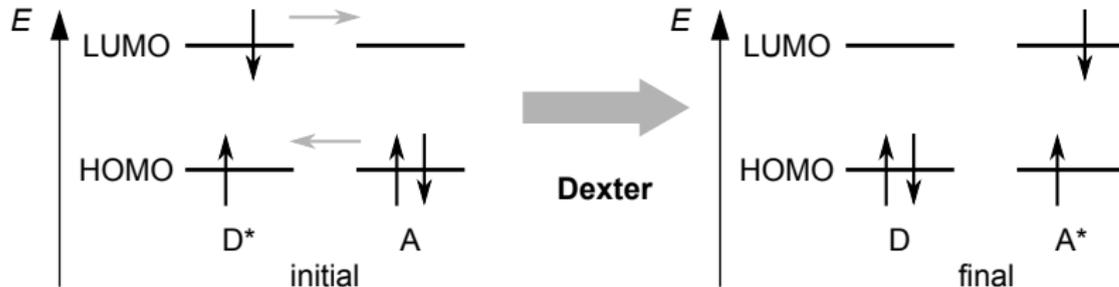
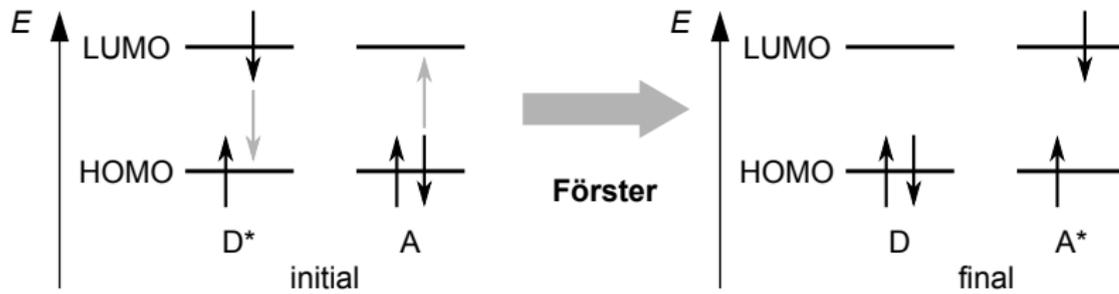
$$\beta^C = \langle \Psi_D(1)\Psi_A^*(2) | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_D^*(1)\Psi_A(2) \rangle$$

und

$$\beta^E = \langle \Psi_D(1)\Psi_A^*(2) | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_D^*(2)\Psi_A(1) \rangle.$$

# Inkohärenter Anregungsenergieübertrag

## Schemata für Förster- und Dexter-Energieübertrag



- ▶ Voraussetzung
  - Abstand zwischen D und A groß gegenüber ihrer Größe
- ▶ Ansatz: Punkt-Dipol-Näherung
  - nur Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird berücksichtigt
  - Näherung von Förster

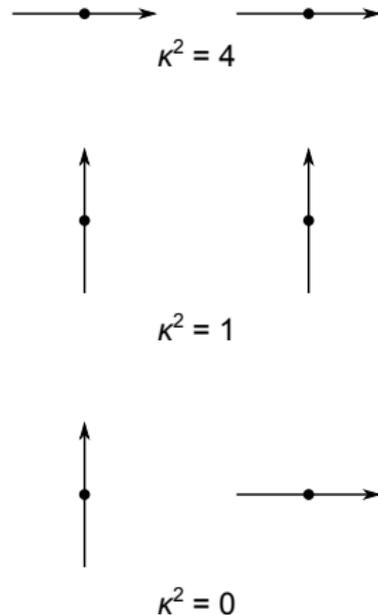
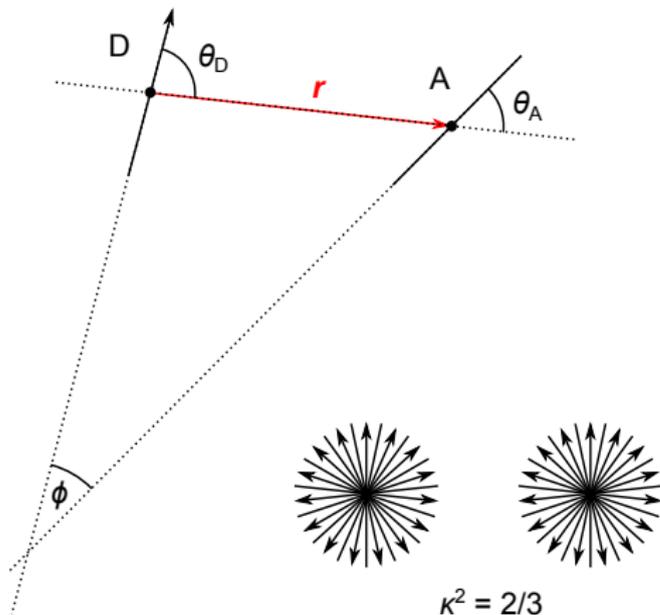
$$\beta^C \propto \frac{|\mu_D||\mu_A|}{r^3} \kappa$$

Dipolmomente  $\mu_D$  von Donator und  $\mu_A$  von Akzeptor, Donator-Akzeptor-Abstand  $r$ , Orientierungsfaktor  $\kappa$  mit

$$\kappa = \cos \phi - 3 \cos \theta_D \cos \theta_A$$

# Förster-Resonanzenergietransfer

Orientierung der Übergangsdipolmomente und Orientierungsfaktor



Für die Rate des Förster-Energietransfers gilt allgemein:

$$k_{\text{ET}} \propto \frac{|\mu_{\text{D}}|^2 |\mu_{\text{A}}|^2}{r^6} K^2.$$

Für den austauschvermittelten Dexter-Energietransfer gilt:

$$\beta^{\text{E}} \propto \exp\left(-\frac{r}{L}\right) \quad \text{und} \quad k_{\text{ET}} \propto \exp\left(-\frac{2r}{L}\right) J$$

mit der Konstante  $L$  abhängig vom effektiven gemittelten Orbitalradius von Donator- und Akzeptorzustand.

- ▶ Coulomb- und Austauschterm sind immer beide präsent
  - deutlich unterschiedliche Abstandsabhängigkeit
  - führt zu zwei unterschiedlichen Regimen
  
- ▶ Förster-Transfer
  - dominiert, wenn die Coulomb-Wechselwirkung erlaubt ist
  - typischerweise für  $r > 1$  nm
  
- ▶ Dexter-Transfer
  - i.d.R. nur für kleine Abstände
  - oder wenn die Coulomb-Wechselwirkung nicht erlaubt ist
  
- ☞ Dominanz von Förster- bzw. Dexter-Transfer wird deutlich, wenn die Spinwellenfunktion explizit berücksichtigt wird.

Mit  $\Psi = \Psi_{\text{el}} \Psi_{\text{spin}}$  und unter der Annahme, dass die Wechselwirkung spinunabhängig ist, gilt:

$$\beta^{\text{C}} = \langle \Psi_{\text{el,D}}(1) \Psi_{\text{el,A}}^*(2) | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_{\text{el,D}}^*(1) \Psi_{\text{el,A}}(2) \rangle \\ \cdot \langle \Psi_{\text{spin,D}}(1) | \Psi_{\text{spin,D}}^*(1) \rangle \langle \Psi_{\text{spin,A}}^*(2) | \Psi_{\text{spin,A}}(2) \rangle$$

und

$$\beta^{\text{E}} = \langle \Psi_{\text{el,D}}(1) \Psi_{\text{el,A}}^*(2) | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_{\text{el,D}}^*(2) \Psi_{\text{el,A}}(1) \rangle \\ \cdot \langle \Psi_{\text{spin,D}}(1) | \Psi_{\text{spin,A}}(1) \rangle \langle \Psi_{\text{spin,A}}^*(2) | \Psi_{\text{spin,D}}^*(2) \rangle.$$

☛ Entscheidend sind jeweils die Spinwellenfunktionen.

- ▶ Austauschterm  $\beta^E$ 
  - Spinwellenfunktionen auf unterschiedlichen Molekülen
  - nur ungleich Null für Überlapp der Wellenfunktionen
  - Voraussetzung für Dexter-Transfer: Überlapp
  
- ▶ Coulombterm  $\beta^C$ 
  - Spinwellenfunktionen auf demselben Molekül
  - einmal im Grund- und einmal im angeregten Zustand
  - Voraussetzung für Förster-Transfer: gleiche Spinmultiplizität
  
- ☞ Faustregel: Förster-Transfer für Singulett-Zustände, Dexter-Transfer für Triplett-Zustände



- 🔑 In der organischen Elektronik spielen Wechselwirkungen einer großen Zahl von Molekülen eine wichtige Rolle.
- 🔑 Das einfachste Konzept für ein Exziton ist eine regelmäßige, lineare Anordnung identischer Moleküle.
- 🔑 Die Wechselwirkung einer großen Zahl von Molekülen führt zu kontinuierlichen Energiebändern.
- 🔑 Kopplungsstärke und Variation der Energien entscheiden über kohärenten oder inkohärenten Energietransfer.
- 🔑 Abhängig vom Modus der Kopplung zwischen Molekülen dominiert Dexter- oder Förster-Energietransfer.