

Organische Elektronik

Elektronische Prozesse in organischen Halbleitern

5. Angeregte Moleküle von der Gasphase zum amorphen Film

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Dr. Till Biskup

Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Sommersemester 2019



**UNI
FREIBURG**



- Umgebung und Anordnung der Chromophore zueinander haben großen Einfluss auf den angeregten Zustand.
- Polarisation (elektrostatische Wechselwirkung der Dipole) tritt bereits in der Gasphase auf.
- Statistische Mittelung unterschiedlicher spektraler Verschiebungen führt zu inhomogener Linienverbreiterung.
- Die Dynamik der Umgebung führt zu Phononenankopplung im Festkörper und zu Solvatisierung in Lösung.
- Die elektronische Kopplung ist stark abstandsabhängig und führt zu Linienverschiebung und -aufspaltung.

1 elektronische Struktur – molekulare Photophysik

- elektronische Zustände eines Moleküls
- Übergänge zwischen molekularen Zuständen

2 Ladungen und angeregte Zustände

- angeregte Moleküle von der Gasphase zum amorphen Film
- angeregte Moleküle in kristallinen Phasen: Frenkel-Exziton
- angeregte Zustände in π -konjugierten Polymeren
- geladene Moleküle

3 elektronische und optische Prozesse

- Ladungsträgertransport
- Dissoziation angeregter Zustände
- Diffusion angeregter Zustände
- Zerfall angeregter Zustände

- ▶ Fokus des vorherigen Teils
 - molekulare Photophysik
 - Wechselwirkung von Licht und Materie
 - Erzeugung angeregter Zustände
- ▶ Fokus dieses Teils
 - Einflüsse auf den angeregten Zustand
 - Einfluss der Umgebung auf den Chromophor
 - Anordnung der Chromophore zueinander

Chromophor

Der Teil eines Moleküls, der Licht absorbiert: (i) π -konjugierter Kern eines Moleküls ohne nichtkonjugierte Seitenketten; (ii) elektronisch kohärenter Teil einer π -konjugierten Polymerkette

Von der Gasphase zum amorphen Film

- ▶ hilft beim Verständnis von Kernkonzepten
- ▶ letztlich nur für wenige „Modellmoleküle“ zeigbar
- ▶ die meisten organischen Halbleiter sind relativ schwer in Gasphase zu bekommen . . .

Vier Einflüsse werden nachfolgend näher behandelt:

- ▶ Polarisation
- ▶ statistische Mittelung
- ▶ Dynamik der Umgebung
- ▶ elektronische Kopplung zwischen Chromophoren

Polarisation

Statistische Mittelung und Zustandsdichte (DOS)

Dynamik der Umgebung

Elektronische Kopplung zwischen Chromophoren

▶ Experiment

- organisches Molekül in der (kalten) Gasphase
- in einem Strom aus Edelgas
- geringer (aber zunehmender) Druck des Trägergases
- Messgröße: Fluoreszenzanregungsspektrum

▶ Ergebnisse

- Spektrum des isolierten Moleküls bei geringem Druck
- zunehmende Rotverschiebung des Spektrums mit zunehmendem Druck

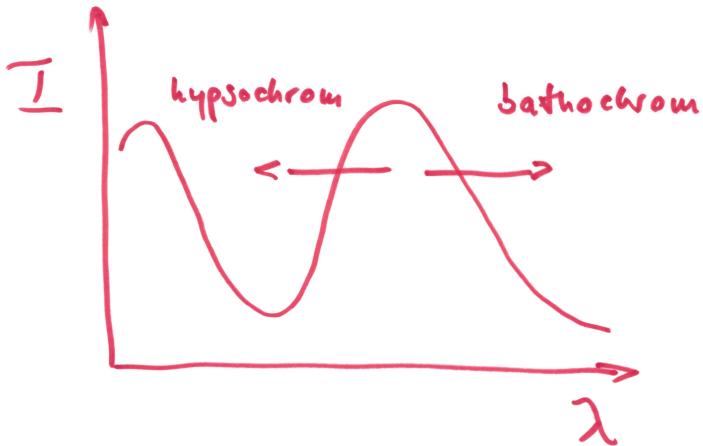
▶ Ursache

- elektrostatische Wechselwirkung zwischen Dipolen (Van-der-Waals-Wechselwirkungen)
- beteiligt: der Dipol des angeregten Moleküls M^* und von ihm induzierte Dipole der Gasmoleküle

- ▶ Molekül im Grundzustand: M
 - schwacher Dipol
 - ausschließlich Beiträge von fluktuierenden Dipolen im Sinne der Van-der-Waals-Wechselwirkung
- ▶ Molekül im angeregten Zustand: M^{*}
 - starker Dipol
- ▶ Polarisationseffekt
 - Dipol von M^{*} induziert Dipole in Molekülen der Umgebung
 - elektrostatische WW zwischen den Dipolen der Moleküle
 - potentielle Energie des Chromophors wird um die Wechselwirkungsenergie der Dipolmomente verringert
 - elektrostatische Wechselwirkung stark im angeregten und schwach im Grundzustand
 - führt zu Rotverschiebung des elektronischen Übergangs

Effekte durch Polarisation

Spektrale Verschiebungen: hypsochrom und bathochrom



Gegeben seien zwei Dipole p_1 und p_2 im Abstand r zueinander in beliebiger Orientierung.

In der Punkt-Dipol-Näherung ist die Wechselwirkungsenergie V der beiden Dipole gegeben zu:

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{p_1 p_2 - 3(p_1 \hat{r})(p_2 \hat{r})}{r^3}$$

mit dem Einheitsvektor $\hat{r} = \mathbf{r}/r$ entlang der Verbindungsachse der beiden Dipole und der Vakuumpermittivität ϵ_0 .

Punkt-Dipol-Näherung

Abstand r groß gegenüber der Ausdehnung der Dipole p_1, p_2

Für den Spezialfall $p_1 \parallel p_2$ und $p_1, p_2 \parallel \mathbf{r}$ vereinfacht sich die Beziehung zu:

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2p_1 p_2}{r^3}.$$

Sei p_1 das Dipolmoment des Chromophors (M1) und p_2 das von p_1 induzierte Dipolmoment im benachbarten Molekül (M2). Die Größe von p_2 ist dann gegeben als:

$$p_2 = \alpha E_1 \qquad E_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2p_1}{r^3}$$

mit der Polarisierbarkeit α von M2 und dem elektrischen Feld E_1 an M2, das durch p_1 von M1 erzeugt wird.

Durch Einsetzen ergibt sich:

$$V = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{4p_1^2\alpha}{r^6}.$$

Gilt nur für den stark vereinfachten Fall ($p_1 \parallel p_2$),
trotzdem hilfreich zur Ableitung allgemeiner Prinzipien:

- ▶ Die Energie der Wechselwirkung vergrößert sich mit der Polarisierbarkeit α des benachbarten Moleküls.
- ▶ Die Energie der Wechselwirkung hängt quadratisch vom Dipolmoment p_1 des Chromophors ab.
- ▶ Die Energie der Wechselwirkung hat eine starke Abstandsabhängigkeit proportional r^{-6} .

Polarisation

Statistische Mittelung und Zustandsdichte (DOS)

Dynamik der Umgebung

Elektronische Kopplung zwischen Chromophoren

- ▶ Ursache für statistische Effekte
 - Überlagerung unterschiedlicher spektraler Verschiebungen
 - spektrale Verschiebungen polarisationsinduziert
- ▶ spektrale Verschiebung abhängig von
 - Umgebung
 - Abstand der Moleküle
 - Orientierung der Moleküle zueinander
- ▶ ungeordneter Festkörper (Glas, amorpher Film)
 - alle diese Parameter zufallsverteilt
 - Verteilung entspricht einer Normalverteilung
 - Gauß-Verteilung um einen Mittelwert

Moleküle = Chromophor und Matrix

zwei grundlegend unterschiedliche Situationen

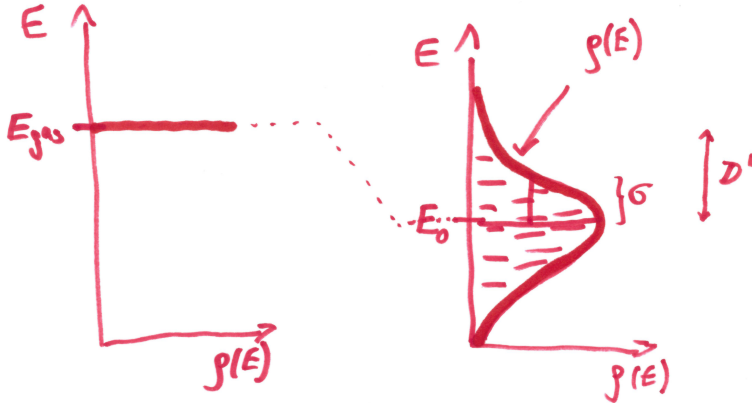
- ▶ hoch verdünnte Chromophore in verdünnter Gasphase
 - alle mit der gleichen Energie E_{gas} des angeregten Zustands
- ▶ Chromophore in unorientierter kondensierter Phase
 - Gaußsche Verteilung der Energien E
 - zentriert um Mittelwert E_0
 - weicht um einen mittleren, durch Polarisation induzierten Betrag D' von E_{gas} ab

Zustandsdichte (*density of states*, DOS)

- ▶ isolierte Chromophore: Delta- bzw. Lorentz-Funktion
- ▶ Chromophore in ungeordneter, kondensierter Phase: Gauß-Funktion ($g(E)$)

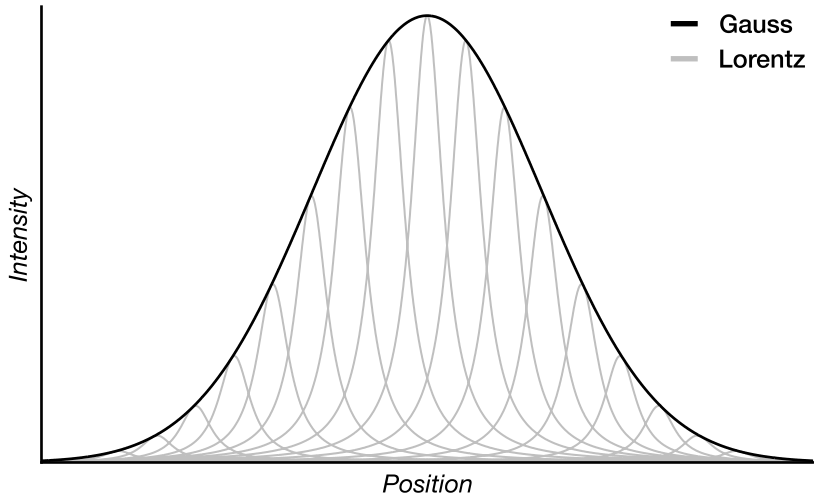
Einfluss statistischer Effekte

Zustandsdichte isolierter Chromophore und in kondensierter Phase



Einfluss statistischer Effekte

Übergang von Lorentz- zu Gauß-Funktion



Zustandsdichte in ungeordneter, kondensierter Phase

$$\rho(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2}\right)$$

- ▶ Parameter σ
 - „Unordnungsparameter“ (*disorder parameter*)
 - mathematisch: Standardabweichung
 - unterscheidet sich für die unterschiedlichen Zustände
- ▶ Einfluss der Polarisation auf σ
 - S_0 hängt weniger von Polarisation ab als S_1 , σ kleiner
 - experimentell: σ skaliert ungefähr mit D'



Polarisation

Statistische Mittelung und Zustandsdichte (DOS)

Dynamik der Umgebung

Elektronische Kopplung zwischen Chromophoren

▶ Festkörper

- inhomogen verbreiterte Spektren
- jedes Molekül mit leicht anderer lokaler Umgebung
- Anbindung an Schwingungen (Phononen, Vibronen)

▶ flüssige Lösung

- Umgebung kann sich reorientieren
- Solvatisierung
- Resultat: Stokes-Verschiebung

☞ beide Effekte experimentell zugänglich

- Festkörper: schmalbandige Anregung bei tiefer Temperatur
- Lösung: „klassische“ Fluoreszenzspektroskopie (z.B. alter PCG-Versuch)

Schmalbandige Anregung bei tiefer Temperatur (< 10 K)

- ▶ Voraussetzungen
 - hochgradig verdünnt
 - kein Energietransfer zwischen Chromophoren
- ▶ Anregung von Sub-Ensembles
 - entsprechend homogene Umgebung
 - resonant mit dem eingestrahlten Licht
- ▶ Linienbreite wird von drei Faktoren bestimmt
 - Anregungsbandbreite
 - Bandbreite des Monochromators
 - homogene Linienverbreiterung (Lebenszeit)

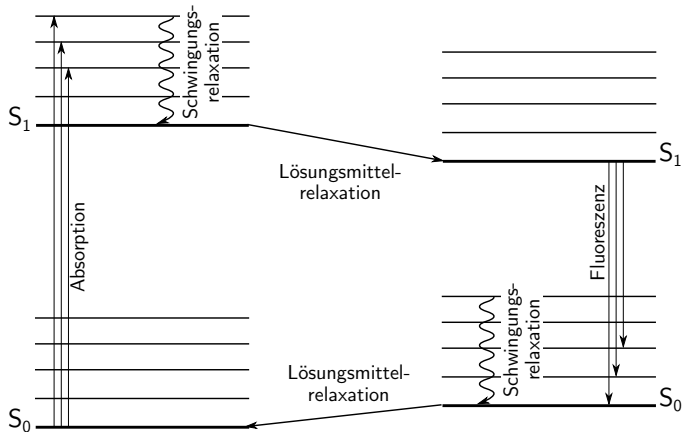
- ▶ Ergebnis
 - Spektrum sieht aus wie das aus der Gasphase
 - aber: zwei charakteristische Änderungen
- ▶ charakteristische Änderungen
 - bathochrome Verschiebung
 - nichtresonante Schulter an jeder vibronischen Linie (Phononenflügel, *phonon wing*)
- ▶ Phononenflügel
 - durch Ankopplung an Phononenmoden des Mediums
 - analog zu intramolekularen Schwingungsmoden
 - in inhomogen verbreiterten Spektren nicht auflösbar
 - Charakteristikum amorpher Festkörper

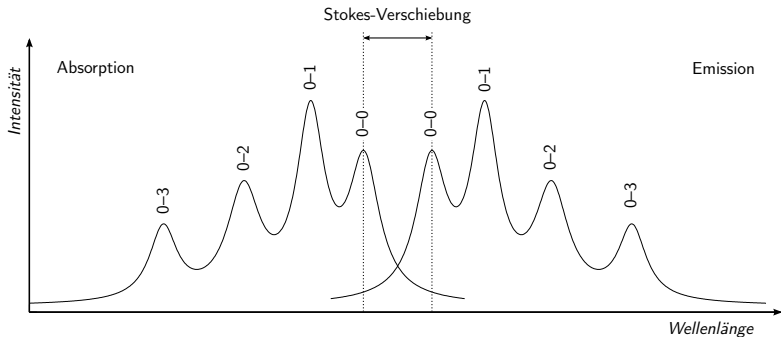
Fluoreszenz-Spektroskopie in flüssiger Lösung

- ▶ Auftreten weiterer dynamischer Effekte
 - Umgebung des Chromophors kann sich (re)orientieren
 - Kernidee hinter dem Solvatisierungsprozess

Solvatisierung (Lösungsmittelrelaxation)

- ▶ vollständig analog zur Schwingungsrelaxation
 - nur etwas längere Zeitskala
- ▶ Unterschied
 - Umgebung ändert ihre Geometrie, nicht der Chromophor
- ▶ Resultat
 - Energiedifferenz zwischen den 0–0-Übergängen von Absorption und Emission (Stokes-Verschiebung)





- Stokes-Verschiebung aufgrund der Solvatisierung abhängig von der Polarität des Lösungsmittels



Polarisation

Statistische Mittelung und Zustandsdichte (DOS)

Dynamik der Umgebung

Elektronische Kopplung zwischen Chromophoren

Elektronische Kopplung zwischen Chromophoren

- ▶ intermolekulare Wechselwirkung in einem ungeordneten unverdünnten Film
 - immer Van-der-Waals-Wechselwirkungen
 - reduziert die Energie der kondensierten Phase gegenüber der Gasphase durch die Polarisationsenergie
 - Grund, warum kondensierte Phasen stabil sind und nicht spontan verdunsten
- ▶ nachfolgend behandelte Aspekte
 - elektronische Wechselwirkung im Grundzustand
 - elektronische Wechselwirkung im angeregten Zustand
 - Oszillatorstärke von Dimer- und Exzimerübergängen

Elektronische Wechselwirkung im Grundzustand

- ▶ Ausgangspunkt
 - zwei benachbarte Moleküle im Film
 - individuelle Grundzustandsenergien E_1 und E_2
 - zugehörige (Viel-Elektronen-)Wellenfunktionen Ψ_1 und Ψ_2
- ▶ Annahmen
 - Schwingungs- und Spin-Wellenfunktion werden der Einfachheit halber vernachlässigt
 - intermolekularer Elektronenüberlapp ist klein
 - molekulare Einheiten bewahren ihre Individualität
- ▶ Resultat
 - Zwei-Teilchen-System
 - zugehöriger Hamilton-Operator \hat{H}

Der Hamilton-Operator eines Zwei-Teilchen-Systems kann geschrieben werden als:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + V_{12}$$

mit dem intermolekularen Störpotential V_{12} (Coulomb-Potential, durch Punkt-Dipol-Näherung beschreibbar).

Wiederholung: V ist in der Punkt-Dipol-Näherung gegeben zu:

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{p_1 p_2 - 3(p_1 \hat{r})(p_2 \hat{r})}{r^3}$$

mit dem Einheitsvektor $\hat{r} = \mathbf{r}/r$ entlang der Verbindungsachse der beiden Dipole.

Die Gesamtwellenfunktion des Grundzustands eines Zwei-Molekül-Systems kann als Produkt der Wellenfunktionen beider Moleküle genähert werden:

$$\Psi_g = \Psi_1 \Psi_2 .$$

Daraus ergibt sich die Grundzustandsenergie des Systems durch Lösen der Schrödinger-Gleichung zu:

$$E_g = \langle \Psi_1 \Psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 + V_{12} | \Psi_1 \Psi_2 \rangle = E_1 + E_2 + D$$

mit der Polarisationsenergie

$$D = \langle \Psi_1 \Psi_2 | V_{12} | \Psi_1 \Psi_2 \rangle .$$

Anmerkungen zum Beitrag D zur Gesamtenergie

- ▶ immer negativ
- ▶ Van-der-Waals-WW-Energie (Polarisationsenergie)
- ▶ verringert die Grundzustandsenergie des Systems zweier Moleküle im Vergleich zur Grundzustandsenergie der beiden individuellen Moleküle
- ▶ stellt sicher, dass ein Ensemble von Molekülen kondensiert
- ▶ hervorgerufen durch Nullpunktsoszillationen der Moleküle, die Dipole in der Umgebung induzieren
- ▶ abhängig vom intermolekularen Abstand und der Orientierung der Moleküle zueinander

Was passiert, wenn eines der Moleküle angeregt wird?

Annahme:

- ▶ beide Moleküle identisch
- ▶ egal, welches Molekül angeregt wird: $\Psi_1^* \Psi_2 = \Psi_1 \Psi_2^*$
- ▶ Anregung kann zwischen den beiden Molekülen oszillieren

Wellenfunktion Ψ_E des Gesamtsystems im angeregten Zustand ist eine Linearkombination beider Situationen:

$$\Psi_E = c_1 \Psi_1^* \Psi_2 + c_2 \Psi_1 \Psi_2^*$$

Identische Moleküle: $c_1 = c_2$, Renormierung: $|c_1| = |c_2| = 1/\sqrt{2}$.

Kopplung symmetrisch oder antisymmetrisch, entsprechend gilt für die Wellenfunktionen:

$$\Psi_{E_{\pm}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1^* \Psi_2 \pm \Psi_1 \Psi_2^*).$$

Das entspricht der Situation der zwei Normalmoden zweier gekoppelter mechanischer Pendel.

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 + V_{12}$$

liefert die Energiewerte E_{E+} , E_{E-} des angeregten Zustandes.

Energieeigenwerte des angeregten Zustands:

$$\begin{aligned}E_{E+} &= \frac{1}{2} \langle \Psi_1^* \Psi_2 + \Psi_1 \Psi_2^* | \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 + V_{12} | \Psi_1^* \Psi_2 + \Psi_1 \Psi_2^* \rangle \\ &= E_1^* + E_2 + \langle \Psi_1^* \Psi_2 | V_{12} | \Psi_1^* \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_1^* \Psi_2 | V_{12} | \Psi_1 \Psi_2^* \rangle \\ &= E_1^* + E_2 + D' + \beta\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}E_{E-} &= \frac{1}{2} \langle \Psi_1^* \Psi_2 - \Psi_1 \Psi_2^* | \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 + V_{12} | \Psi_1^* \Psi_2 - \Psi_1 \Psi_2^* \rangle \\ &= E_1^* + E_2 + \langle \Psi_1^* \Psi_2 | V_{12} | \Psi_1^* \Psi_2 \rangle - \langle \Psi_1^* \Psi_2 | V_{12} | \Psi_1 \Psi_2^* \rangle \\ &= E_1^* + E_2 + D' - \beta\end{aligned}$$

$$E_1^*$$

- ▶ Energie des isolierten M1 im angeregten Zustand

$$E_2$$

- ▶ Energie des isolierten M2 im Grundzustand

$$D'$$

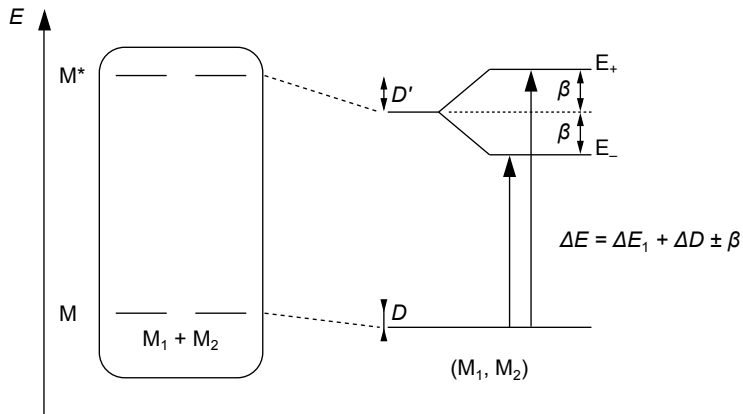
- ▶ analog zu D
- ▶ Polarisationsenergie zwischen M1 und M2
- ▶ Coulombenergie der Wechselwirkung der Ladungsverteilung in M1 mit der in M2
- ▶ für nicht polare Moleküle gilt: $|D'| > |D|$ und $D, D' < 0$

β

- ▶ Energie der Resonanzwechselwirkung
 - ▶ bestimmt die Aufspaltung zwischen E_{E+} und E_{E-}
 - ▶ Wechselwirkung der überlappenden Ladungsdichte mit M1 und M2
 - ▶ abhängig von Abstand und Orientierung von M1 und M2
- ☞ β und D' sind unterschiedlich empfindlich auf Abstand und Orientierung von M1 und M2.
- substantieller Beitrag von D' möglich für $\beta \approx 0$

Elektronische Kopplung von Molekülen

Elektronische Wechselwirkung im angeregten Zustand



Experimentell: Energiedifferenz zwischen Zuständen

$$\Delta E_{\text{total}} = (E_1^* + E_2 + D' \pm \beta) - (E_1 + E_2 + D) = \Delta E_1 + \Delta D \pm \beta$$

- ▶ Anregungsenergie für M1, verschoben um die (negative) Differenz-Polarisationsenergie und die Resonanzenergie
- ▶ β empfindlich abhängig vom Überlapp der Wellenfunktion
 - sehr empfindlich für den intermolekularen Abstand

Interpretation? Fallunterscheidung:

- ▶ keine merkliche Wechselwirkung
- ▶ Dimer-Bildung
- ▶ Exzimer-Bildung

- ▶ intermolekulare Distanz groß
 - Resonanz-Wechselwirkung vernachlässigbar klein, $\beta \approx 0$
- ▶ amorpher Film
 - mittlere Aufspaltung klein gegenüber inhomogener Verbreiterung ($\beta \ll \sigma(\Delta D)$), kann nicht aufgelöst werden
- ▶ zwei Möglichkeiten der Realisierung
 - Einführung großer Seitenketten (sterische Hinderung)
 - Lösungsmittel mit niedrigem Siedepunkt (bewahren die strukturelle Unordnung bei der Filmbildung)
- ▶ Übergangsenergie entspricht der isolierter Moleküle
 - $\Delta E_{\text{total}} \approx \Delta E_1 + \Delta D$

(physikalisches) Dimer

Zwei schwach wechselwirkende identische Moleküle, die Wechselwirkung hat keinen Einfluss auf Abstand und Orientierung der Moleküle.

- ▶ zwei um 2β aufgespaltene Energieniveaus
- ▶ Übergangsenergien: $\Delta E_{\text{total}} = \Delta E_1 + \Delta D \pm \beta$
- ▶ Ergebnis
 - strahlende Übergänge zwischen Zuständen
 - abhängig von der Oszillatorstärke der Übergänge
 - Schwingungsstruktur möglich

Exzimer

Zwei stark wechselwirkende identische Moleküle, die Wechselwirkung führt zu Änderungen in Abstand und Orientierung der Moleküle.

- ▶ Energieniveaus und Übergangsenergien
 - formal identisch wie beim Dimer
 - Wert für β deutlich größer als beim Dimer
- ▶ Emission zeigt keine Schwingungsstruktur
- ▶ Absorption identisch mit der des Dimers
 - Exzimer kann nur in Emission beobachtet werden
 - Name: Exzimer = angeregtes Dimer (*excited dimer*)

Für nicht wechselwirkende Moleküle M1 und M2 sind die zugehörigen Übergangsdipolmomente μ_1 und μ_2 gegeben zu:

$$\mu_1 = \langle \psi_1 | er | \psi_1^* \rangle \quad \text{und} \quad \mu_2 = \langle \psi_2 | er | \psi_2^* \rangle.$$

Entsprechend ergibt sich für das Übergangsdipolmoment μ_{\pm} der beiden Zustände der gekoppelten Moleküle:

$$\begin{aligned} \mu_{\pm} &= \langle \Psi_G | er | \Psi_{E\pm} \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \Psi_1 \Psi_2 | er | (\Psi_1^* \Psi_2 \pm \Psi_1 \Psi_2^*) \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \Psi_1 \Psi_2 | er | \Psi_1^* \Psi_2 \rangle \pm \langle \Psi_1 \Psi_2 | er | \Psi_1 \Psi_2^* \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_1 \pm \mu_2). \end{aligned}$$

Oszillatorstärke von Dimer- und Exzimerübergängen ist

- ☛ abhängig von der Vektorsumme der individuellen Übergangsdipolmomente
- ☛ abhängig von der relativen Orientierung der Moleküle zueinander

Drei Fälle unterscheidbar

- ▶ H-Aggregate
- ▶ J-Aggregate
- ▶ beliebige Orientierung

H-Aggregate

- ▶ Moleküle koplanar gestapelt
- ▶ E_- : Übergangsdipolmomente antiparallel, Gesamtmoment verschwindet
- ▶ E_+ : Übergangsdipolmomente parallel, Gesamtmoment 2μ
- ▶ Absorption nur in E_+ möglich
- ▶ Absorption hypsochrom verschoben i. Vgl. zum Monomer
- ▶ Anregung in E_+ gefolgt von Relaxation in E_-
- ▶ keine Oszillatorstärke von E_- in den Grundzustand
- ▶ Energie kann nur nichtstrahlend abgegeben werden

J-Aggregate

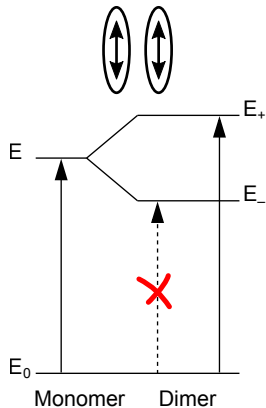
- ▶ Moleküle sequentiell kollinear und parallel
- ▶ E_- : Übergangsdipolmomente parallel, Gesamtmoment 2μ
- ▶ E_+ : Übergangsdipolmomente antiparallel, Gesamtmoment verschwindet
- ▶ strahlende Übergänge von und nach E_- erlaubt
- ▶ Absorption bathochrom verschoben i. Vgl. zum Monomer
- ▶ schnelle und intensive Fluoreszenz

beliebige Orientierung

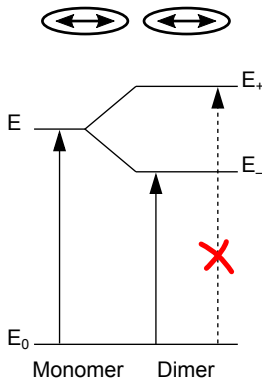
- ▶ häufiger Fall
- ▶ Übergangsdipolmomente mit variablem Winkel
- ▶ Absorptionsspektrum aufgeteilt in Dublett
- ▶ Verhältnis der Intensitäten der Komponenten ergibt sich aus der Vektorsumme der Monomer-Momente
- ▶ Fluoreszenz aus dem tieferliegenden Zustand
- ▶ Fluoreszenzlebensdauer normalerweise ein bis zwei Größenordnungen länger als für das Monomer

Elektronische Kopplung von Molekülen

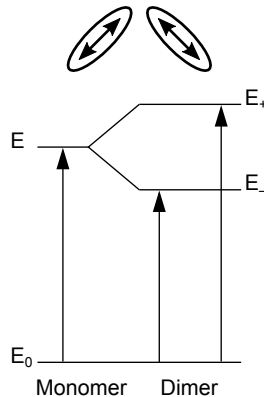
Illustration der drei Fälle



Blauverschiebung
H-Aggregat



Rotverschiebung
J-Aggregat



Bandaufspaltung
beliebig



- Umgebung und Anordnung der Chromophore zueinander haben großen Einfluss auf den angeregten Zustand.
- Polarisation (elektrostatische Wechselwirkung der Dipole) tritt bereits in der Gasphase auf.
- Statistische Mittelung unterschiedlicher spektraler Verschiebungen führt zu inhomogener Linienverbreiterung.
- Die Dynamik der Umgebung führt zu Phononenankopplung im Festkörper und zu Solvatisierung in Lösung.
- Die elektronische Kopplung ist stark abstandsabhängig und führt zu Linienverschiebung und -aufspaltung.