

Organische Elektronik

Elektronische Prozesse in organischen Halbleitern

6. Angeregte Moleküle in kristallinen Phasen – Frenkel-Exziton

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Dr. Till Biskup

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



**UNI
FREIBURG**



- 🔑 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

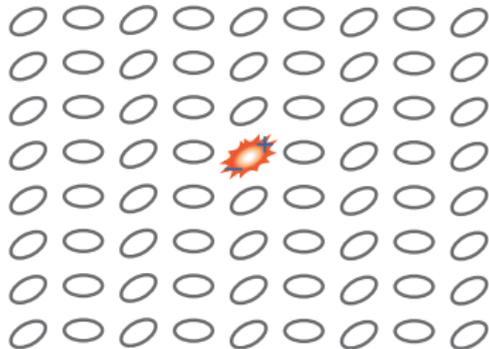
Förster- und Dexter-Energietransfer

Exziton

(von *excitation*, Anregung), gebundenes Elektron-Loch-Paar in einem Isolator bzw. Halbleiter, elementare Anregung des Festkörpers, Quasiteilchen

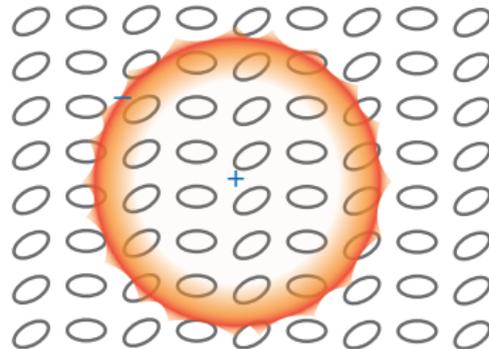
- ▶ Konzept aus der Festkörperphysik
 - gilt streng nur für kristalline Festkörper
 - gut geeignet für das Verständnis von Anregungen in organischen molekularen Festkörpern und Halbleitern
- ▶ zwei Arten
 - Frenkel-Exziton
 - Wannier-Mott-Exziton

Frenkel-Exziton



- ▶ stark gebunden
- ▶ geringe Ausdehnung

Wannier-Mott-Exziton



- ▶ schwach gebunden
- ▶ große Ausdehnung

- ▶ 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: Ψ_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 Ψ_{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 Ψ_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 Ψ_j^* des angeregten Moleküls und der Wellenfunktionen Ψ_i^0 der verbleibenden Moleküle in ihrem jeweiligen Grundzustand.

Für identische Moleküle gibt es N Wellenfunktionen Ψ_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) β 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 2β

▶ N gekoppelte Moleküle

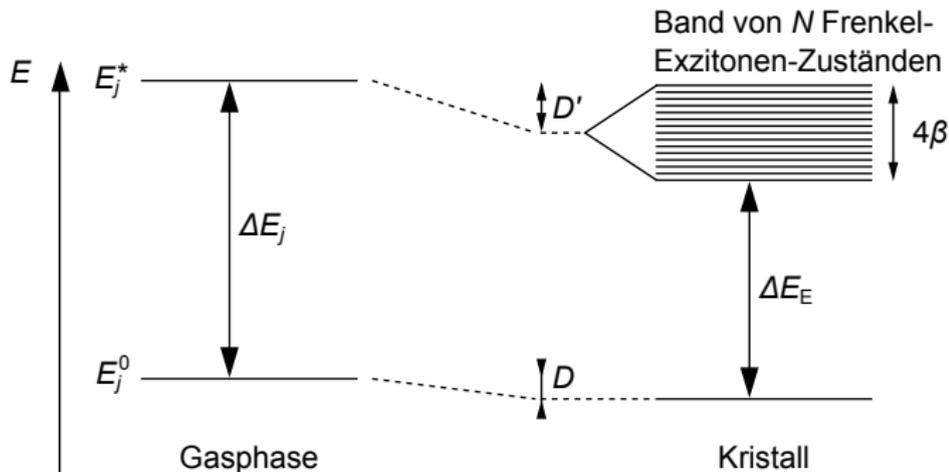
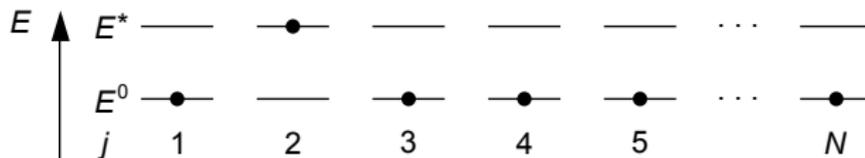
- N Lösungen
- Superposition der Wellenfunktionen
- Satz delokalisierter Wellenfunktionen
- für großes N : Band angeregter Zustände mit der Breite 4β

▶ periodische Grenzbedingungen

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

Das Frenkel-Exziton

Energieniveauschemata für N ungekoppelte und gekoppelte Moleküle



Ein Molekül pro Einheitszelle

Zwei Moleküle pro Einheitszelle

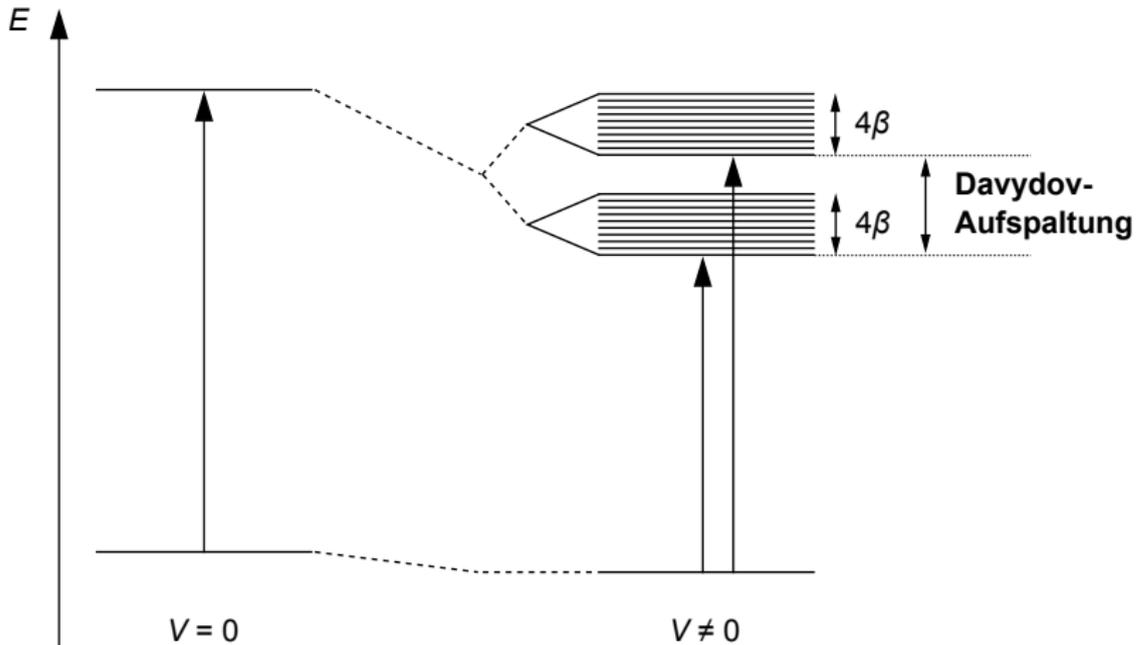
Kohärente und inkohärente Bewegung von Frenkel-Exzitonen

Förster- und Dexter-Energietransfer

- ▶ 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



Ein Molekül pro Einheitszelle

Zwei Moleküle pro Einheitszelle

Kohärente und inkohärente Bewegung von Frenkel-Exzitonen

Förster- und Dexter-Energietransfer

- ▶ 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 (durch den Einfluss der Phononen)
- ▶ Modi des nichtstrahlenden inkohärenten Energietransfers
 - abhängig vom Kopplungspotential
 - Förster- und Dexter-Resonanzenergietransfer.

Ein Molekül pro Einheitszelle

Zwei Moleküle pro Einheitszelle

Kohärente und inkohärente Bewegung von Frenkel-Exzitonen

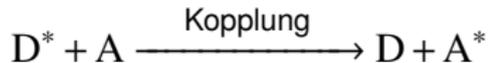
Förster- und Dexter-Energietransfer



- ▶ 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 ρ_E die Zustandsdichte, die mit dem spektralen Überlapp J zwischen Donator-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,
 Ψ 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 β ergibt:

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

und entsprechend

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

☞ Das lässt sich zusammenfassen und vereinfachen...

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

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

mit

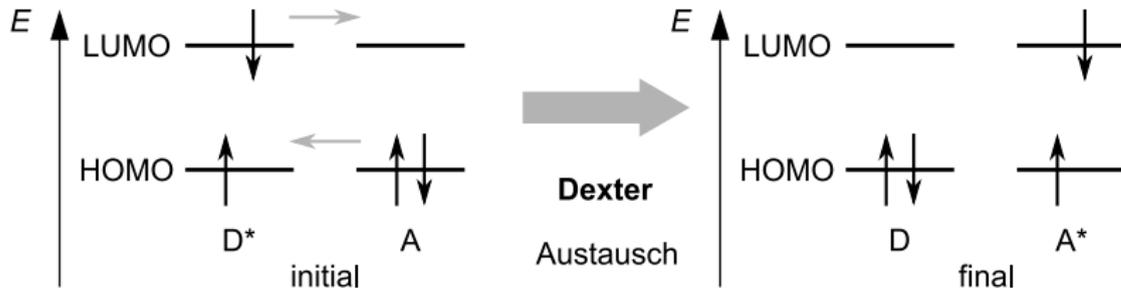
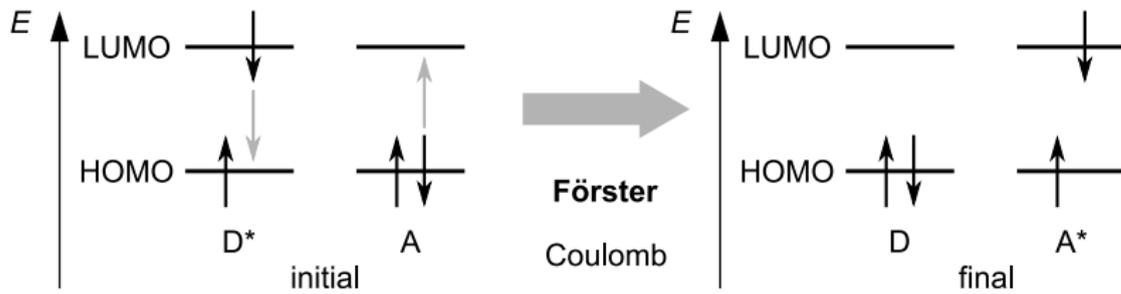
$$\beta^C = \langle \Psi_D(1)\Psi_A^*(2) | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_D^*(1)\Psi_A(2) \rangle$$

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

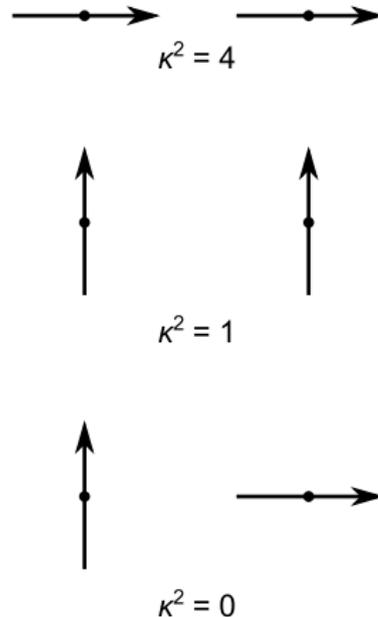
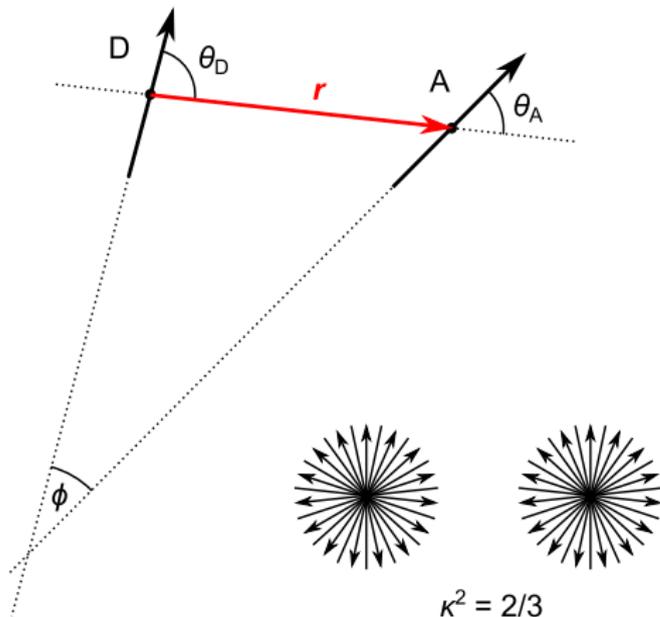
$$\beta^C \propto \frac{|\mu_D||\mu_A|}{r^3} \kappa$$

Dipolmomente μ_D von Donator und μ_A von Akzeptor, Donator-Akzeptor-Abstand r , Orientierungsfaktor κ 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:

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

Für den austauschvermittelten Dexter-Energietransfer gilt:

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

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.

- ▶ Coulombterm β^C
 - Spinwellenfunktionen auf demselben Molekül
 - einmal im Grund- und einmal im angeregten Zustand
 - Voraussetzung für Förster-Transfer: gleiche Spinmultiplizität
- ▶ Austauschterm β^E
 - Spinwellenfunktionen auf unterschiedlichen Molekülen
 - nur ungleich Null für Überlapp der Wellenfunktionen
 - Voraussetzung für Dexter-Transfer: Überlapp
- ☞ 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.