

Organische Elektronik

Elektronische Prozesse in organischen Halbleitern

2. Elektronische Zustände eines Moleküls

PD Dr. Till Biskup

Physikalische Chemie

Universität des Saarlandes

Wintersemester 2020/21





- 🔑 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 Beschreibung 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

Kontext: Elektronische Prozesse in organischen Halbleitern

Atomorbitale: kurze Wiederholung zur Quantenmechanik

Chemische Bindung: von Atom- zu Molekülorbitalen

Von Orbitalen zu Zuständen

Kurzer historischer Abriss

- ▶ Rutherford
 - Atom besteht aus Atomkern und Elektronenhülle
- ▶ Braunsche Röhre/Doppelspaltexperiment
 - Beugungsbild beweist Wellencharakter der Elektronen
- ▶ Spektrallinien der Atome
 - Elektronen besitzen diskrete Energieniveaus
- ▶ Bohrsches Atommodell
 - Elektron kreist wie ein Planet um den Kern
 - Elektrostatik: Coulomb-Kraft zwischen Elektron und Kern
 - klassische Mechanik: Kreisbahn des Elektrons



- ▶ Probleme des „naiven“ Bohrschen Atommodells
 - Elektron müsste beliebige Energiewerte/Bahnradien annehmen können
 - kreisendes Elektron ist eine periodisch bewegte elektrische Ladung
 - elektromagnetisches Wechselfeld transportierte Energie aus dem System
- ▶ Lösung: Bohrsche Postulate
 - Gültigkeit der klassischen Mechanik und Elektrostatik
 - Ungültigkeit der Elektrodynamik bzgl. des Elektrons
 - Quantisierung der Bahnen und Energieniveaus des Elektrons

- ▶ Ausgangspunkt:
Probleme mit dem Bohrschen Atommodell
 - gut geeignet zur Beschreibung von H^+ , He^+ , Li^{2+}
 - versagt bereits bei He
- ▶ Idee: Wellencharakter der Elektronen berücksichtigen
 - führte zur Formulierung der **Schrödinger-Gleichung**
 - Formulierung i.e.S. nicht ableitbar, hat sich aber bewährt
- ▶ mehrere mögliche Herleitungen
 - aus der stehenden Welle
 - aus der Hamilton-Funktion für die Gesamtenergie

Eine mögliche Formulierung der Schrödinger-Gleichung lautet:

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0$$

mit

$$\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Hierbei ist ψ die Wellenfunktion, m die Masse des Teilchens, E seine Gesamtenergie und V seine potentielle Energie. Außerdem gilt $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

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

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

mit der Wellenfunktion ψ .

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,

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

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

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

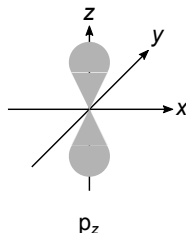
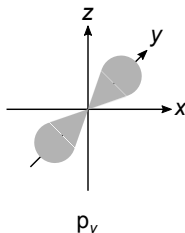
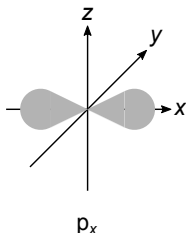
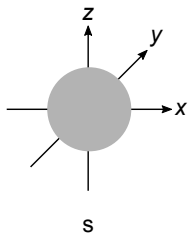
Die Indizes n, l, m sind die entsprechenden Quantenzahlen:

n Hauptquantenzahl

l Drehimpulsquantenzahl

m magnetische Quantenzahl

Das Resultat sind die bekannten Atomorbitale:



Kontext: Elektronische Prozesse in organischen Halbleitern

Atomorbitale: kurze Wiederholung zur Quantenmechanik

Chemische Bindung: von Atom- zu Molekülorbitalen

Von Orbitalen zu Zuständen

- ▶ 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

“ *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):

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

Zugehörige Schrödinger-Gleichung:

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

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.

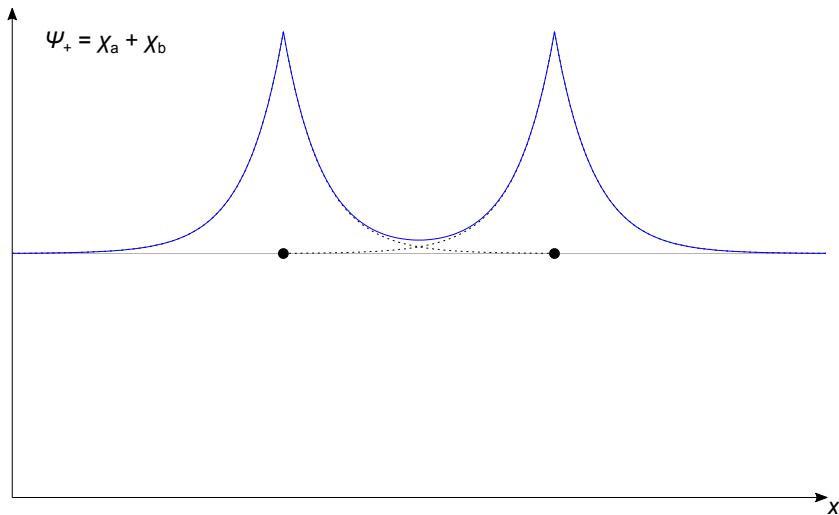
Molekülorbitale ψ als Linearkombination von Atomorbitalen χ :

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

- ▶ 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

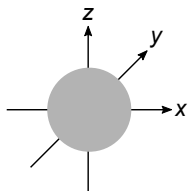
Auf dem Weg zur Erklärung der chemischen Bindung



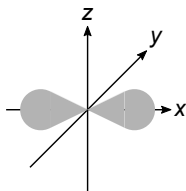
- ▶ Grundkonfiguration des Kohlenstoffs: $1s^2 2s^2 2p^2$
 - in dieser Form nur zwei Bindungen möglich
- ▶ Hybridisierung der 2s- und 2p-Orbitale
 - insgesamt maximal vier Bindungen möglich
 - durch die Bindung freigesetzte Energie größer als die für die Hybridisierung aufzubringende
- ▶ Hybridisierung 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

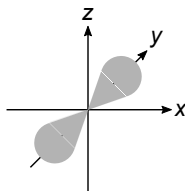
Beispiele für Hybridisierung von s- und p-Orbitalen



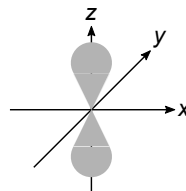
s



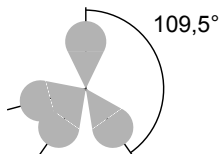
p_x



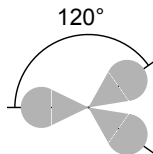
p_y



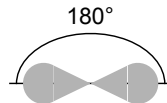
p_z



sp^3



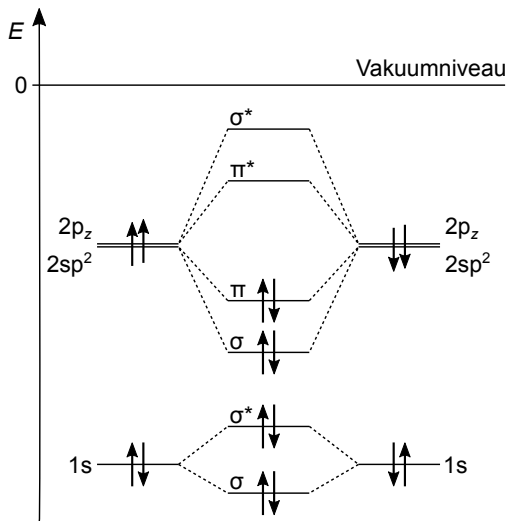
sp^2



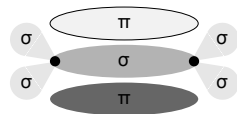
sp

Energieniveauschema für die sp^2 -Hybridisierung

Am Beispiel der C-C-Bindung im Ethen



LUMO



HOMO

Zwei Molekülorbitale von besonderer Bedeutung:

HOMO *highest occupied molecular orbital*

LUMO *lowest unoccupied molecular orbital*

Heißen gemeinsam Grenzorbitale (*frontier orbitals*)

These

Die Fähigkeit eines Moleküls, an elektronischen Prozessen wie Absorption und Emission von Licht oder Ladungstransfer von und zu Elektroden teilzunehmen, hängt von der Lage der Energien der Grenzorbitale ab.

Kontext: Elektronische Prozesse in organischen Halbleitern

Atomorbitale: kurze Wiederholung zur Quantenmechanik

Chemische Bindung: von Atom- zu Molekülorbitalen

Von Orbitalen zu Zuständen

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.

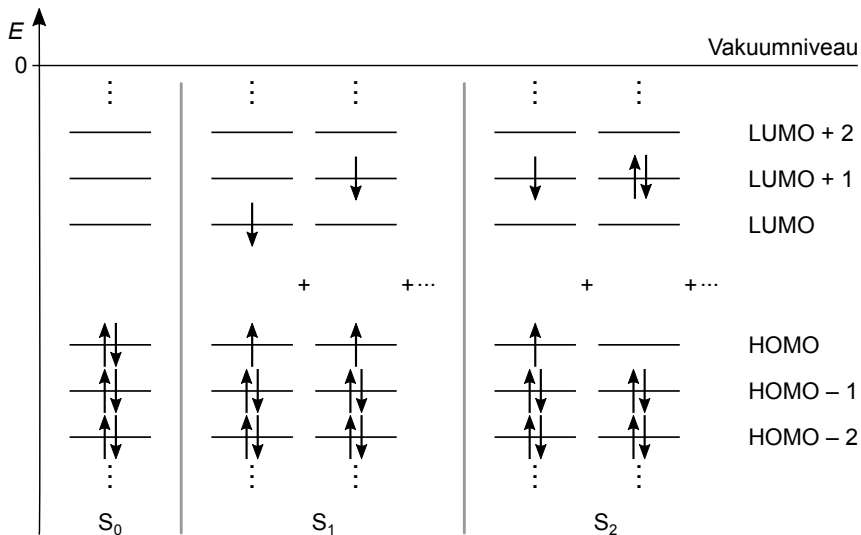
Konfiguration

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

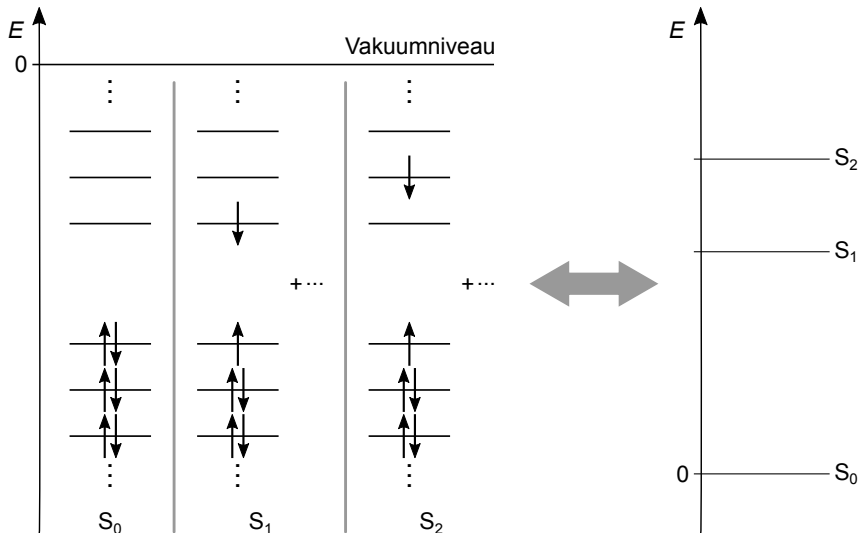
Schema für angeregte Singulettzustände



- ▶ 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.

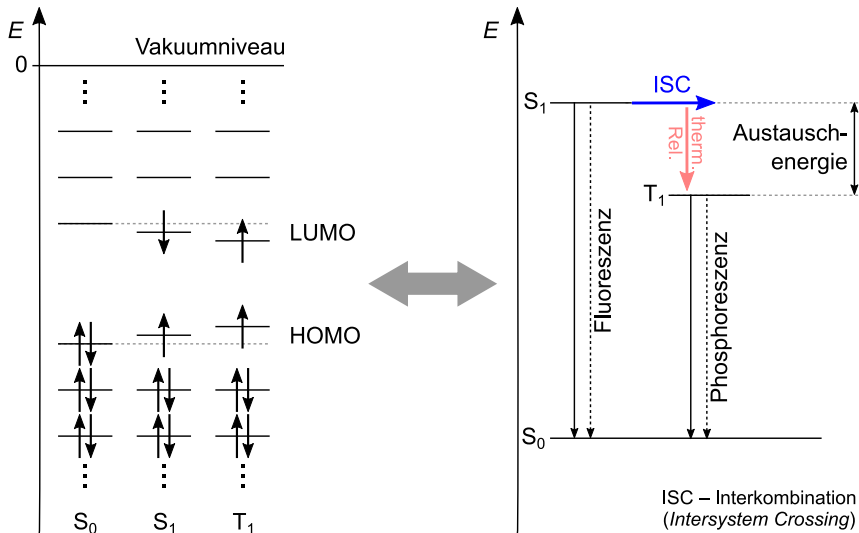
Orbitale und Zustände

Unterschiede zwischen Orbital- und Zustandsdiagrammen



Orbitale und Zustände

Singulett- und Tripletts-Zustände



- ▶ 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.



- 🔑 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 Beschreibung angeregter Zustände von Molekülen muss Wechselwirkungen der Elektronen berücksichtigen.