

# Organische Elektronik

## Elektronische Prozesse in organischen Halbleitern

3. Übergänge zwischen molekularen Zuständen (I):  
Klassisches Bild und makroskopische Größen

PD Dr. Till Biskup

Physikalische Chemie

Universität des Saarlandes

Wintersemester 2020/21





- 🔑 Photophysikalische Prozesse: Ergebnis der Anregung durch nichtionisierende elektromagnetische Strahlung
- 🔑 Wechselwirkung zwischen Licht und Materie lässt sich klassisch durch den Lorentz-Oszillator beschreiben.
- 🔑 Die Einstein-Koeffizienten verknüpfen Quantenmechanik und experimentell zugängliche Größen.
- 🔑 Bei Raumtemperatur ist nur das niedrigste Schwingungsniveau eines Moleküls besetzt.
- 🔑 Schwingungsbanden sind in komplexen organischen Molekülen wegen Überlagerung selten aufgelöst.

Photophysikalische Prozesse: Überblick




Wechselwirkung von Licht und Materie

Energie eines Moleküls

Schwingungen eines Moleküls

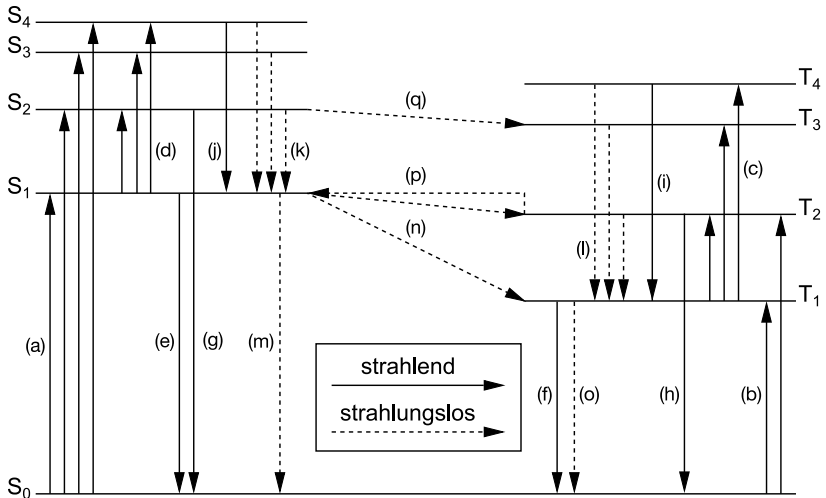
### photophysikalischer Prozess

Physikalischer Prozess (d.h. ohne chemische Änderung) als Ergebnis der elektronischen Anregung eines Moleküls oder Molekülsystems durch nichtionisierende elektromagnetische Strahlung (Photonen).

-  Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung
-  strahlende und strahlungslose Prozesse
-  Ladungstransfer gehört *nicht* dazu.

# Photophysikalische Prozesse

## Ein erster Überblick – Jablonski-Diagramm



- ▶ unimolekulare Prozesse
  - strahlende Anregung (Absorption)
  - strahlende Abregung (Emission, Lumineszenz)
  - nichtstrahlende Übergänge
- ▶ Multiphotonen-Prozesse
  - Absorption (mindestens) zweier Photonen
  - Photonen können unterschiedliche Energie haben
  - Absorption gleichzeitig oder nacheinander
- ▶ bimolekulare Prozesse
  - Störungen
  - Anregungstransfer
  - Komplexbildung
  - Wechselwirkung zwischen angeregten Molekülen

Photophysikalische Prozesse: Überblick

Wechselwirkung von Licht und Materie

Energie eines Moleküls

Schwingungen eines Moleküls

### Lorentz-Oszillator

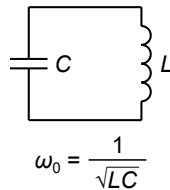
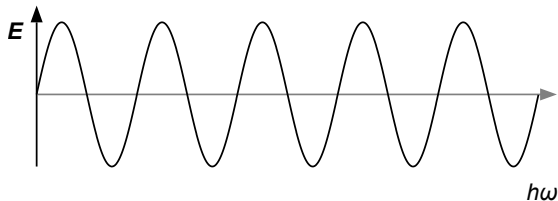
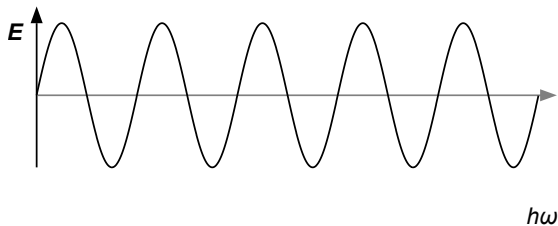
Beschreibung eines an einen Atomrumpf gebundenen Elektrons, das durch ein elektrisches Feld zu harmonischen Oszillationen angeregt wird.

- ▶ erzwungene, gedämpfte Oszillation
- ▶ elektromagnetisches Wechselfeld beschleunigt die Elektronenverteilung im Molekül
- ▶ Energietransfer maximal, wenn die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung gleich der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  der Elektronenverteilung ist



# Klassisches Bild: Lorentz-Oszillator

Elektron an Atomrumpf gebunden



### Lorentz-Oszillator: mathematische Formulierung

Einzelnes Elektron mit Masse  $m_e$  und Ladung  $e$ , elastisch mit der Federkonstante  $k$  an einen Atomrumpf gebunden, mit Resonanzfrequenz  $\omega_0$  mit

$$\omega_0^2 = \frac{k}{m_e}$$

Kraft  $\mathbf{F}_{\text{EM}}$  des elektromagnetischen Feldes auf das Elektron:

$$\mathbf{F}_{\text{EM}} = e\mathbf{E} + e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

mit Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  des Elektrons, elektrischem Feld  $\mathbf{E}$  und magnetischem Feld  $\mathbf{B}$ .

Wechselwirkung mit  $\mathbf{B}$  vernachlässigbar, entsprechend:

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \exp(-i\omega t) \quad \mathbf{F}_{\text{EM}} \approx eE_0 \exp(-i\omega t)$$

Im ungedämpften Fall ( $t > \gamma^{-1}$ , mit Dämpfungskonstante  $\gamma$ ) gilt:

$$x(t) = x_0 \exp(-i\omega t)$$

mit der Amplitude

$$x_0 = \frac{eE_0}{m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\gamma} .$$

Oszillierende Ladungsverteilung erzeugt einen Dipol  $\mu$

$$\mu = ex_0 = \alpha E_0$$

mit der Polarisierbarkeit  $\alpha$ .

Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  ist definiert als Dipolmoment  $\mu$  pro Feldstärke  $E_0$ , die in einem Atom oder Molekül induziert werden kann

$$\alpha = \frac{\mu}{E_0}$$

und ist ein Maß dafür, wie leicht ein elektrisches Feld die Elektronenverteilung eines Moleküls beeinflussen kann.

Ein monochromatischer Lichtstrahl mit Intensität  $I_i$  falle senkrecht auf eine Probe der Dicke  $d$  (in cm), die  $n'$  Moleküle der absorbierenden Spezies pro  $\text{cm}^3$  enthält.

Die Intensität  $I$  des austretenden Strahls ist dann:

$$I = I_i \exp(-\sigma n' d) = I_i \exp(-\alpha' d)$$

Dabei sind

$\sigma$  molekularer Absorptionsquerschnitt (in  $\text{cm}^2$ )

$\alpha'$  Absorptionskoeffizient (in  $\text{cm}^{-1}$ )

- ☛ gilt allgemein für die Ausbreitung elektromagnetischer Strahlung in dämpfenden Stoffen

Meist wird statt  $\alpha'$  der dekadische molare Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  verwendet:

$$I = I_i 10^{-\varepsilon[M]d}$$

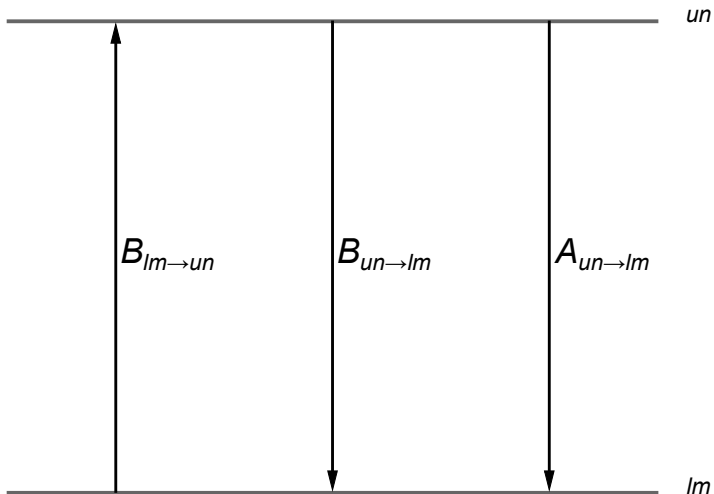
mit der molaren Konzentration  $[M]$  der absorbierenden Spezies.

Mit

$$n' = N_A [M] \cdot 10^{-3}$$

wobei  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$  die Avogadrosche Zahl ist, ergibt sich

$$\sigma = \frac{2303\varepsilon}{N_A} = 3.81 \cdot 10^{-19} \varepsilon \quad (\text{in cm}^2)$$



Plancksche Strahlungsformel: Strahlungsdichte  $\rho(\nu)$  der Frequenz  $\nu$  eines schwarzen Körpers mit Temperatur  $T$ :

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_{\text{B}}T}\right) - 1}$$

mit Planckschem Wirkungsquantum  $h$ , Lichtgeschwindigkeit  $c$  und Boltzmann-Konstante  $k_{\text{B}}$ .

Übergangsrate von Zustand  $lm$  in Zustand  $un$

$$\Delta N_{lm \rightarrow un} = N_{lm} B_{lm \rightarrow un} \rho(\nu_{lm \rightarrow un})$$

mit Zahl  $N_{lm}$  der Moleküle in Zustand  $lm$ , Übergangsfrequenz  $\nu_{lm \rightarrow un}$  und Übergangswahrscheinlichkeit  $B_{lm \rightarrow un}$ .



Übergang vom Zustand  $un$  nach  $lm$  über spontane oder stimulierte Emission:

$$\Delta N_{un \rightarrow lm} = N_{un} [A_{un \rightarrow lm} + B_{un \rightarrow lm} \rho(\nu_{un \rightarrow lm})]$$

mit

$$B_{un \rightarrow lm} = B_{lm \rightarrow un} \quad \text{und} \quad \nu_{un \rightarrow lm} = \nu_{lm \rightarrow un}$$

und Zahl  $N_{un}$  der Moleküle in Zustand  $un$ .

**Gleichgewicht:** gleiche Rate absorptiver und emissiver Übergänge:

$$\frac{A_{un \rightarrow lm}}{B_{un \rightarrow lm}} = \left( \frac{N_{lm}}{N_{un}} - 1 \right) \rho(\nu_{un \rightarrow lm})$$

**Boltzmann-Verteilung:** Verhältnis der Besetzungszahlen zweier Zustände im thermischen Gleichgewicht:

$$\frac{N_{un}}{N_{lm}} = \exp\left(-\frac{h\nu_{lm \rightarrow un}}{k_B T}\right)$$

Entsprechend gilt für das Verhältnis der Koeffizienten  $A$  und  $B$  (Einstein-Relation):

$$A_{un \rightarrow lm} = 8\pi \left(\frac{h\nu_{un \rightarrow lm} n}{c}\right)^3 B_{un \rightarrow lm}$$

mit dem Brechungsindex  $n$ .

Die Einstein-Koeffizienten lassen sich direkt mit experimentell zugänglichen Größen in Beziehung setzen.

Mit dem Übergang vom Zustand  $lm$  nach  $un$

$$\Delta N_{lm \rightarrow un} = N_{lm} B_{lm \rightarrow un} \rho(\nu_{lm \rightarrow un})$$

ergibt sich

$$B_{l0 \rightarrow un} = \frac{c}{hn} \int \frac{\sigma(\nu) d\nu}{\nu} = \frac{2303}{N_A} \frac{c}{hn} \int \frac{\varepsilon(\nu) d\nu}{\nu}$$

☛ B-Koeffizient direkt aus Absorptionsspektrum zugänglich

Für spiegelbildliche Absorption und Emission gilt:

$$A_{u0 \rightarrow lm} = 8\pi \left( \frac{h\nu n}{c} \right)^3 B_{l0 \rightarrow un}$$

und nach Stickler und Berg für die Emissionsrate  $k_r$

$$\begin{aligned} k_r = \tau_0^{-1} &= A_{u0 \rightarrow l} = \sum_m A_{u0 \rightarrow lm} \\ &= 8\pi h \left( \frac{n}{c} \right)^3 \sum_m \nu_{u0 \rightarrow lm}^3 B_{u0 \rightarrow lm} \end{aligned}$$

☛ A-Koeffizient hängt mit Emissionsrate zusammen

Intensität eines optischen Übergangs: Oszillatorstärke  $f$

$$f = \frac{m_e c}{\pi e^2 n} \int \sigma(\nu) d\nu = \frac{2303}{N_A} \frac{m_e c^2}{\pi e n} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$

Näherung für gemittelte Frequenz  $\langle \nu \rangle$

$$B_{l0 \rightarrow un} = \frac{c}{h\nu} \int \frac{\sigma(\nu)}{\nu} d\nu \approx \frac{c}{h\nu} \frac{1}{\nu} \int \sigma(\nu) d\nu$$

und Einsetzen ergibt

$$f = \frac{m_e h \langle \nu \rangle}{\pi e^2} B_{l0 \rightarrow un}$$

☛  $B$ -Koeffizient hängt mit Oszillatorstärke zusammen

Abschätzen des maximalen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\max}$ :

$$\int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \approx \epsilon_{\max} \Delta\tilde{\nu}$$

mit der Halbwertsbreite  $\Delta\tilde{\nu}$  der Absorptionsbande

Mit  $f = 1$ ,  $n = 1$ ,  $\Delta\tilde{\nu} = 2000 \text{ cm}^{-1}$

$$f = \frac{4.39 \cdot 10^{-9}}{n} \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad \epsilon_{\max} \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

Mit  $n = 1$ ,  $\tilde{\nu} = 25\,000 \text{ cm}^{-1}$  (400 nm)

$$k_r = \frac{1}{\tau_0} \approx n^3 \tilde{\nu}^2 f \quad k_r \approx 10^9 \text{ s}^{-1}$$

Photophysikalische Prozesse: Überblick

Wechselwirkung von Licht und Materie

Energie eines Moleküls

Schwingungen eines Moleküls

Gesamtenergie  $E_{\text{tot}}$  eines Moleküls

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$

und entsprechend für ein angeregtes Molekül  $M^*$  und somit

$$\Delta E_x = E_x^* - E_x \quad x = \{\text{tot, el, vib, rot}\}$$

Typische Werte ( $20\,000\text{ cm}^{-1} \hat{=} 500\text{ nm} \hat{=} 2.5\text{ eV}$ )

$\Delta E_{\text{el}}$	$\Delta E_{\text{vib}}$	$\Delta E_{\text{rot}}$	$k_{\text{B}}T$
$20\,000\text{ cm}^{-1}$	$1000\text{ cm}^{-1}$	$10\text{ cm}^{-1}$	$200\text{ cm}^{-1}$



**Boltzmann-Verteilung:** Anteil  $f_m$  der Moleküle im Zustand  $m$  im thermischen Gleichgewicht:

$$f_m = \exp\left(-\frac{m\Delta E}{k_B T}\right)$$

Raumtemperatur:  $k_B T \approx 200 \text{ cm}^{-1}$

Schwingungszustände:  $\Delta E \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$

$$f_1 \approx \exp(-5) = 6.7 \cdot 10^{-3}$$

$$f_2 \approx \exp(-10) = 4.5 \cdot 10^{-5}$$

☛  $> 0.99$  aller Moleküle im Schwingungsgrundzustand

Allgemein gilt für die Energie:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

mit Planckschen Wirkungsquantum  $h$ , Frequenz  $\nu$ , Wellenlänge  $\lambda$  und Wellenzahl  $\tilde{\nu}$ :

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{E}{hc} \quad [\tilde{\nu}] = \text{cm}^{-1}$$

Umrechnung von Elektronenvolt (eV) in Wellenlänge (nm):

$$E(\text{eV}) = \frac{1239}{\lambda(\text{nm})}$$

- ▶ Rotationsniveaus
  - $\Delta E$  im Mikrowellenbereich
  - bei Raumtemperatur viele Niveaus besetzt
  - meist nicht auflösbar
  - in kondensierter Phase durch Schwingungen maskiert
  
- ▶ Schwingungsniveaus
  - $\Delta E$  im IR-Bereich
  - bei Raumtemperatur nur unterstes Niveau besetzt
  - werden bei optischen Übergängen mit angeregt (vibronische Zustände)
  - in komplexeren Molekülen meist nicht aufgelöst
  
- ▶ elektronische Niveaus
  - $\Delta E$  im UV/vis-Bereich
  - bei Raumtemperatur nur unterstes Niveau besetzt

Photophysikalische Prozesse: Überblick

Wechselwirkung von Licht und Materie

Energie eines Moleküls

Schwingungen eines Moleküls

- ▶ Bisherige vereinfachte Annahme: Kerne statisch
- ▶ Realität: Kerne schwingen um ihre Ruhelage
  - Frequenz  $\omega$
  - Schwingungsenergie  $E_{\text{vib}} = (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega$

## Born-Oppenheimer-Näherung

Die unterschiedliche Masse von Kern und Elektron ( $\Delta m \approx 10^3$ ) erlaubt die Separation der Wellenfunktionen.

Gesamtenergie  $E_{\text{tot}}$  und Gesamtwellenfunktion  $\Psi_{\text{tot}}$

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}}$$

$$\Psi_{\text{tot}} = \Psi_{\text{el}} \Psi_{\text{vib}}$$

## Harmonischer Oszillator

schwingungsfähiges System, das sich durch eine lineare Rückstellgröße auszeichnet

### Charakteristika

- ▶ schwingt sinusförmig um seine Ruhelage
- ▶ Schwingungsdauer unabhängig von der Auslenkung
- ▶ zwei Parameter: Eigenfrequenz und Dämpfung
- ☛ einfaches Modell mit analytischen Lösungen
- ☛ für realistische Systeme zu einfach

## Anharmonischer Oszillator

schwingungsfähiges System, bei dem die Rückstellkraft nicht proportional zur Auslenkung aus der Ruhelage ist

empirische Gründe für ein anharmonisches Potential

- ▶ Kern-Kern-Wechselwirkungen
  - Potential wird für kleine Kernabstände steiler
- ▶ Dissoziation
  - Potentialwände sind nicht beliebig hoch
- 👉 unterschiedliche Potentiale als Näherungen der Realität

harmonisches Potential:

$$V(x) = \frac{1}{2}k(x - x_0)^2$$

Morse-Potential:

$$V(x) = D(1 - \exp(-\alpha(x - x_0)))^2$$

Lennard-Jones-(12,6)-Potential:

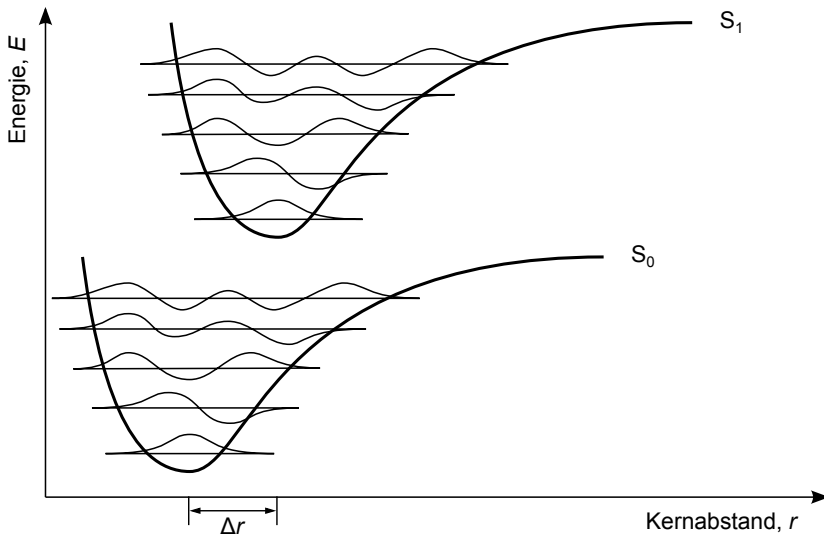
$$V(x) = \left[ \left( \frac{x_0}{x} \right)^{12} - \left( \frac{x_0}{x} \right)^6 \right]$$

$x_0$  ist jeweils der tiefste Punkt (Ruhelage) des Potentials



# Potentialenergiekurven eines Moleküls

Ein einfaches Schema



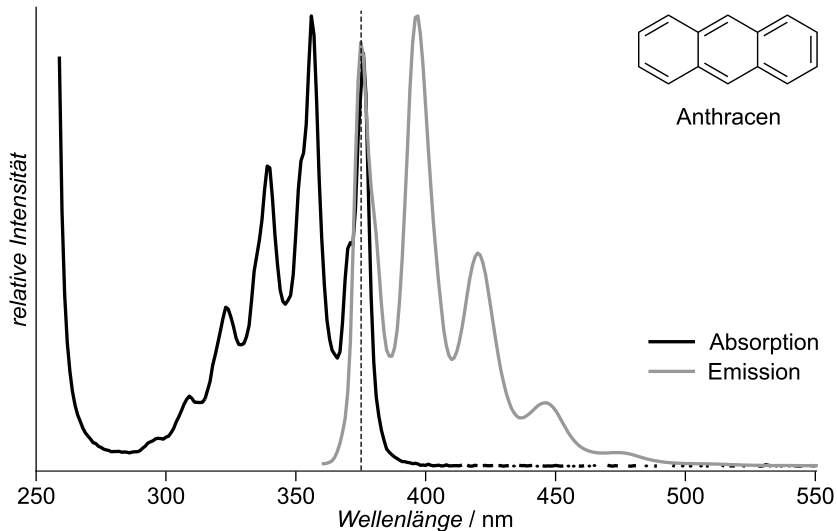
- ▶ einfachstes Bild: zweiatomiges Molekül
  - Abszisse ist der Kernabstand
  - größerer Abstand für angeregten Zustand intuitiv: mehr antibindend
  
- ▶ Übergang zu mehratomigen Molekülen
  - Abszisse ist Normalkoordinate
  - pro Normalschwingung ein Potential
  - Spektrum ist Superposition aller Normalschwingungen
  
- ☛ Auftragung für reale Moleküle nicht sinnvoll möglich
  
- ☛ Schema trotzdem enorm nützlich zum grundsätzlichen Verständnis strahlender und strahlungsloser Übergänge

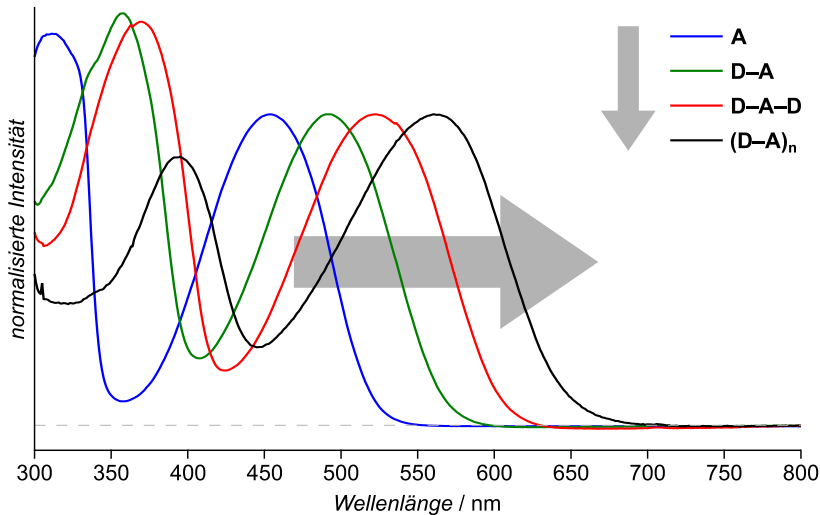
### Normalschwingungen (Normalmoden)

voneinander linear unabhängige Schwingungszustände eines oszillierenden Systems

nichtlineares Molekül mit  $N$  Atomen:

- ▶  $3N$  Freiheitsgrade
- ▶ davon Normalschwingungen:  $3N - 6$   
(bzw.  $3N - 5$  für lineare Moleküle)
- ☛ Für jedes „reale“ Molekül sehr viele Schwingungen
- ☛ Banden in kondensierter Phase selten aufgelöst







- 🔑 Photophysikalische Prozesse: Ergebnis der Anregung durch nichtionisierende elektromagnetische Strahlung
- 🔑 Wechselwirkung zwischen Licht und Materie lässt sich klassisch durch den Lorentz-Oszillator beschreiben.
- 🔑 Die Einstein-Koeffizienten verknüpfen Quantenmechanik und experimentell zugängliche Größen.
- 🔑 Bei Raumtemperatur ist nur das niedrigste Schwingungsniveau eines Moleküls besetzt.
- 🔑 Schwingungsbanden sind in komplexen organischen Molekülen wegen Überlagerung selten aufgelöst.