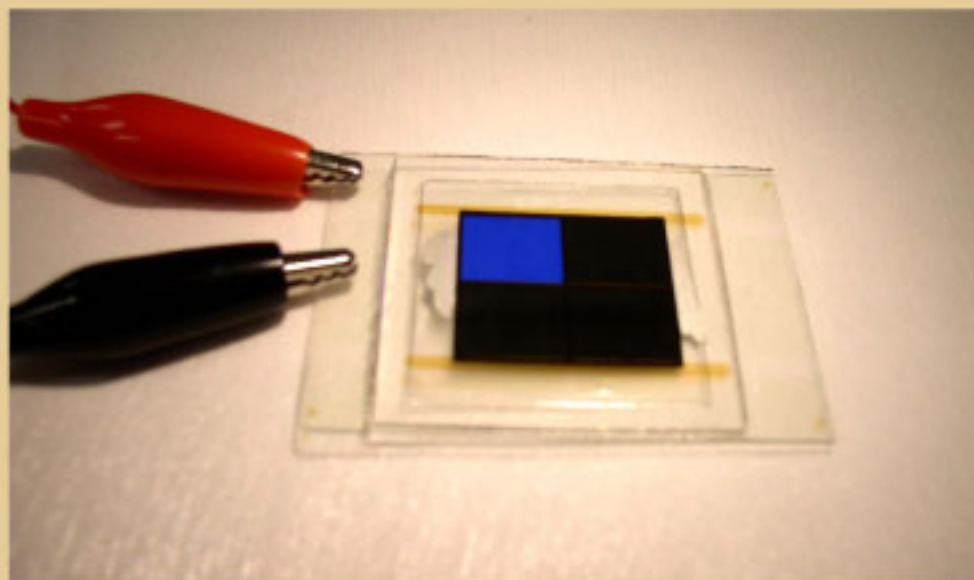


Christian Schildknecht

Iridium-Carben-Komplexe als Farbstoffe für tiefblaue organische Leuchtdioden



Cuvillier Verlag Göttingen

Iridium-Carben-Komplexe als Farbstoffe für tiefblaue organische Leuchtdioden

Von dem Fachbereich Elektrotechnik und Informationstechnik
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde

eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von: Dipl. Ing. Christian Schildknecht

aus: Konstanz

eingereicht am: 31.07.06

mündliche Prüfung am: 14.11.06

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky
Prof. Dr. Andreas Hangleiter

2006

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2007

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2006

978-3-86727-433-3

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2007

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2007

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-433-3

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Hochfrequenztechnik (IHF) der Technischen Universität Braunschweig entstanden. Das Gelingen einer solchen Arbeit ist wohl immer mit den Menschen und der dadurch entstehenden Atmosphäre innerhalb eines solchen Arbeitskreises verbunden. Mein Dank gilt deshalb allen Mitdoktoranden, die die selben Höhen und Tiefen durchlaufen mussten wie ich, aber auch den erfahreneren Mitarbeitern, deren Unterstützung immer wertvoll war.

An erster Stelle möchte ich dem Institutsleiter Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky danken, der sein Vertrauen in mich gesetzt und mir die Arbeit überhaupt erst möglich gemacht hat. Weiterhin danke ich ihm für seine Unterstützung, für die sehr gute technische Ausrüstung, die er mir zur Verfügung gestellt hat, aber eben auch für die vielen Freiheiten die er mir in der Gestaltung der Arbeit gelassen hat. Genauso großer Dank gilt meinem Arbeitsgruppenleiter Dr.rer.nat. Hans-Hermann Johannes, der direkt vor Ort im Labor für Elektrooptik für die nötige Unterstützung und Ordnung gesorgt hat und Dr.rer.nat. Thomas Riedel, sowie Dr.-Ing. Eicke Becker für ihre fachliche Unterstützung. Den oben genannten ist es in erster Linie zu verdanken, dass ich solch spannende Dinge wie der Besuch des Bundespräsidenten Horst Köhler und des Ministerpräsidenten Christian Wulf oder Filmaufnahmen für eine Fernsehsendung am IHF miterleben konnte. Weiterhin danke ich Prof. Dr. Andreas Hangleiter für die Übernahme des Zweitgutachtens und Prof. Dr.-Ing. Jörg Schöbel für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Für die gute Stimmung und die tolle Zusammenarbeit am Institut gilt mein Dank den Kollegen Dr.-Ing. Anis Kammoun, mein Zimmerkollege und Anlagenmitstreiter, der immer bester Laune war und mir die tunesische (Fußball-)Kultur näher gebracht hat, Dipl.-Ing. Torsten Rabe für die sportlichen Stunden nach der Arbeit beim Fußballspielen oder Tauchen, Dr.-Ing. Georgie Ginev und Dr. Radoslav Parashkov für ihre bulgarischen Beiträge zum Institutsleben und auch Dr.-Ing. Sören Hartmann für die Korrektur der Arbeit, Dr.-Ing. Henning Krautwald und Diane Lack für die gute Arbeit in der Lithographie, Dr.-Ing. Thomas Dobbertin, Dr.-Ing. Daniel Schneider und Dr.-Ing. Marc Blumentritt, sowie Dipl. Chem. Ute Weinaug, Dipl. Chem. Sven Ammermann, Dr. Michael Kröner und Dipl. Chem. Johannes Flachsbarth von der chemischen Fraktion. Für die wertvollen wissenschaftlichen und technischen Beiträge meiner Studenten und HiWis Dipl.-Ing. Bernd Panhans, Thilo Theilmann, Dipl.-Ing. Hajo Stein und Dipl.-Ing. Hassen Gargouri bin ich ebenfalls dankbar.

Für die gute außerfachliche Betreuung war auf Ursula Heydecke, Kornelia Nowack, Christa Vogel und Kathleen Möhring immer Verlass. Sie haben immer dafür gesorgt, dass alle

bürokratischen Hürden möglichst klein geblieben sind. Aber auch allen Mitarbeitern der Institutswerkstatt gilt mein Dank, im Speziellen Olaf Flechtner und Nils Peikert, da sie nie die Geduld bei den immer schnell zu bearbeitenden Eilaufträgen verloren haben.

Da diese Arbeit in enger Zusammenarbeit mit der BASF AG entstanden ist gilt mein Dank allen Mitarbeitern des BASF OLED-Teams für die immer anregenden und offenen Diskussionen und für die Bereitstellung der neuesten Materialien.

Der größte Dank aber gilt meiner Familie und meiner Freundin.

Der Glaube an mich und die Unterstützung durch meine Eltern Katharina und Karl Schildknecht waren ausschlaggebend dafür, dass mein Studium und die Dissertation überhaupt möglich wurden und waren in meinem Leben immer eine Motivation für mich mein Bestes zu versuchen.

Den Ausgleich zur Arbeit und Wissenschaft und viele schöne Stunden verdanke ich meiner Freundin Cindy Strube, die mich mit ihrer Liebe durch die wichtigsten Phasen meines Lebens begleitet hat.

Christian Schildknecht

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Organische Elektronik	1
1.2. Motivation und Zielsetzung	2
1.3. Gliederung der Arbeit	3
2. Theoriekapitel	5
2.1. Aufbau organischer Moleküle	5
2.2. Elektronische und vibronische Struktur eines Moleküls	7
2.2.1. Zustandsenergien und Übergangsmomente	9
2.3. Das Franck-Condon-Prinzip	13
2.4. Fluoreszenz und Phosphoreszenz	15
2.5. Monomolekulare strahlungslose Desaktivierungsprozesse	18
2.6. Bimolekulare Energietransfermechanismen	20
2.7. Stromtransport und Injektionsphänomene	24
2.7.1. Transportzustände im Festkörper	24
2.7.2. Hüpftransport in ungeordneten Schichten	26
2.7.3. Raumladungsbegrenzte Ströme	28
2.7.4. Injektionsmechanismen	30
2.7.5. Bestimmung der Barrierenhöhe	33
3. OLED-Technologie	37
3.1. Arbeitsprinzip einer OLED	37
3.2. Anlagentechnologie	42
3.3. Aufbau der OMBD	45

3.4. Charakteristik der thermischen Verdampfungsquelle	49
3.4.1. Strahlcharakteristik - Vergleich von Experiment und Simulation . . .	50
3.4.2. Thermische Eigenschaften der Verdampfungsquelle	60
3.5. Weitere Messtechnik und Kenngrößen	62
4. Phosphoreszentes Blau	66
4.1. Stand der Forschung	66
4.2. Die erste Generation eines Carbenemitters - Ir(dpbc) ₃	67
4.3. Optimierung der Energieniveaus und Emissionseigenschaften von Triplett- mittern	74
4.4. Farblehre	77
4.5. Optimierung vakuumprozessierter Ir(cn-pmic) ₃ Dioden	81
4.5.1. Ir(dpbc) ₃ in der Verwendung als Excitonenblocker und Lochtransporter	82
4.5.2. MCP als Matrix	84
4.5.3. mPTO2 als Wirtsmaterial	90
4.5.4. Verbesserung der Farbreinheit	105
4.5.5. Das Wirtsmaterial MMA	118
5. Physikalische Effekte in carbenbasierten OLEDs	127
5.1. Der Farbstoff Ir(cn-pmbic) ₃	127
5.2. Untersuchung des Resonatoreffekts	130
5.2.1. Modellierung des Problems	130
5.2.2. Variation der ETL, HTL und EML: Einfluss auf die Effizienz	134
5.2.3. Variation der Schichtdicken: Einfluss auf das Emissionsspektrum . . .	138
5.3. Elektrische Eigenschaften einer Carben-OLED	141
5.4. Die Lebensdauer	149
5.4.1. Degradation der Carben OLED	151
5.4.2. Untersuchung des Degradationsmechanismus	157
6. Zusammenfassung und Ausblick	167

1. Anhang: Namen und Strukturformeln ausgesuchter Moleküle	171
2. Anhang: Herleitung von Glg. 2.49	174
3. Anhang: Anmerkungen zur optischen Simulation	176
4. Beiträge in Patenten	178
5. Beiträge in Veröffentlichungen	180
Literaturverzeichnis	182

1. Einleitung

1.1. Organische Elektronik

Seit 1977 Alan Heeger, Hideki Shirakawa und Alan MacDiarmid metallisch leitfähige Polymere entdeckt haben, vollzieht sich eine kleine Revolution im Bereich der organischen Materialien für elektronische Anwendungen [1–3]. Als 1987 durch Tang und VanSlyke auch noch eine effiziente Elektrolumineszenz an niedermolekularen organischen Molekülen nachgewiesen werden konnte [4,5], veränderte sich das Feld der organischen Elektronik von einem grundlagenorientierten zu einem auch für die technische Anwendung interessanten Bereich. Drei Jahre nach diesem technischen Durchbruch gelang dann auch der Nachweis organischer Elektrolumineszenz an Polymeren [6].

Mehrere Jahrzehnte lang fokussierte sich die Materialforschung der Elektronik hauptsächlich auf die Klasse der anorganischen Halbleiter. Beispielfhaft seien hier Silizium für rein elektronische Schaltungen und die Klasse der Verbindungshalbleiter aus der dritten und fünften Reihe des Periodensystems (III-V Halbleiter), wie z.B. Gallium-Arsenid, für die Anwendung in optoelektronischen Bauteilen genannt. Natürlich wird auch in diesem Bereich ständig an der Entwicklung neuer Materialsysteme, wie z.B. den oxidischen Halbleitern, gearbeitet, doch die Möglichkeiten neue Materialien zu entwickeln sind im Vergleich zu dem neu entstandenen Feld der organischen Halbleiter beschränkter. Im Bereich der organischen Elektronik werden täglich neue Materialien synthetisiert und die Möglichkeiten der Entwicklung neuer Stoffe sind nahezu unbegrenzt.

Hieraus ergibt sich dann auch einer der wesentlichen Unterschiede zwischen der organischen und der anorganischen Elektronik. Bei anorganischen Materialien werden die gewünschten Eigenschaften durch eine gezielte äußere Veränderung, wie z.B. die Dotierung herbeigeführt, während bei organischen Materialien die gewünschten Eigenschaften direkt in das zu verwendende Molekül 'integriert' werden. Ein Beispiel ist die Beeinflussung der Energielücke eines Moleküls, wodurch die Emissionsfarbe oder auch die Absorptionseigenschaften gezielt eingestellt werden können. Aufgrund dieser Tatsache ist es bereits gelungen den gesamten optischen Wellenlängenbereich von der Ultraviolett- bis zur Infrarotstrahlung mit organischen Leuchtdioden abzudecken [7–10, 157, 162].

Ein weiterer wesentlicher Unterschied beider Materialklassen ist durch die im Bauteil verwendete Morphologie zu erkennen. Bauteile auf Basis anorganischer Materialien sind im Wesentlichen kristallin, während organische Bauteile meist auf amorphen Schichten basieren. Dies ist dadurch begründet, dass anorganische Halbleiter auf kovalent aneinander gebundenen Atomen aufgebaut sind, während organische Halbleiter auf van-der-Waals gebundenen einzelnen und damit abgeschlossenen molekularen Einheiten bestehen. Durch die Verwendung amorpher organischer Schichten fällt die Restriktion der Gitteranpassung, die bei kristallinen anorganischen Materialien Voraussetzung ist, weg. Dadurch ergibt sich die Freiheit, organische Bauteile auf fast allen Substraten abzuschneiden. Weiterhin sind komplexe Schichtkombinationen verschiedener organischer Materialien ohne weiteres zu realisieren. Flexible und transparente elektronische Schaltungen oder Bildschirme rücken damit in den Bereich technischer Realisierbarkeit.

Der Nachteil organischer amorpher Festkörper liegt in der zur Zeit nur geringen erreichbaren Beweglichkeit der Ladungsträger von unter $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [11]. Der van-der-Waals-Charakter organischer Festkörper führt zu einer starken Lokalisation und damit einem Hüpfttransport von Ladungsträgern, im Gegensatz zu anorganischen Festkörpern, in denen die Ladungsträger über große Kristallbereiche delokalisiert und damit fast frei beweglich sind. Hier ergeben sich Beweglichkeiten von mehreren tausend cm^2/Vs [12, 13].

Diese kurze Gegenüberstellung der zwei Eigenschaften Energielücke und Beweglichkeit sollte deutlich machen, dass beide Materialklassen gewisse Vorzüge haben und es nicht zu erwarten ist, dass die organische Elektronik die anorganische verdrängt. Es werden sich aber Marktbereiche entwickeln, in denen die organische Elektronik eine große Rolle spielen wird. Hierzu könnte eine druckbare und damit günstige Elektronik gehören, die in Wegwerfartikel integriert werden kann, aber auch optoelektronische Bauteile wie die organischen Leuchtdioden, die jetzt schon in Displays von Mobiltelefonen und Digitalkameras ihren Platz gefunden haben. Für das Jahr 2005 ergab sich ein Marktvolumen für organische Flachbildschirme von 500 Millionen Euro [14, 15], dem ein Wachstum auf 2.5 Milliarden Euro im Jahre 2010 vorausgesagt wird [16].

1.2. Motivation und Zielsetzung

Diese Arbeit befasst sich mit dem Thema der organischen Elektrophosphoreszenz. Im Vordergrund steht dabei die Entwicklung und Untersuchung der neuen Materialklasse der Carbenfarbstoffe. Mit dieser Materialklasse ist es prinzipiell möglich tiefblaues Licht hocheffizient zu erzeugen. Da es bereits rote und grüne phosphoreszente Emmitter mit der entsprechenden Farbreinheit und Effizienz gibt, sollte die Entwicklung der Carbenfarbstoffe und damit die

Entwicklung der dritten Komplementärfarbe einen wesentlichen Impuls auf die Herstellung vollfarbiger organischer Flachbildschirme ausüben. Es gibt zwar schon blau leuchtende phosphoreszente Emitter, doch ist entweder deren Farbreinheit oder ihre Effizienz nicht akzeptabel für eine Verwendung im Displaybereich. Eine weitere Möglichkeit zur Anwendung, die sich aus der Erschließung der dritten Komplementärfarbe ergibt, ist die effiziente Erzeugung von weißem Licht mit organischen Leuchtdioden.

Die Entwicklung einer neuen Materialklasse ist stark interdisziplinär geprägt. Diese Arbeit konnte deshalb nur durch eine enge Zusammenarbeit der chemischen und elektrotechnischen Forschung entstehen. Für die chemische Forschung und damit für die originäre Herstellung und Entwicklung der neuen Materialien war die BASF AG verantwortlich. Die Untersuchung der Materialien und die Bauteilentwicklung der OLEDs (engl.: organic light emitting diode), die in dieser Arbeit beschrieben wird, wurde im Labor für Elektrooptik am Institut für Hochfrequenztechnik der TU-Braunschweig durchgeführt. Nur durch die gegenseitige Beeinflussung und ständige Rückkopplung über die erforderlichen Eigenschaften eines Materials bzw. eines Bauteils konnte eine solche Zusammenarbeit funktionieren.

1.3. Gliederung der Arbeit

Die für die OLEDs wichtigsten mikroskopischen Vorgänge in organischen Molekülen sollen im folgenden Theoriekapitel (Kapitel 2) erläutert werden. Hierzu wird zuerst die elektronische Struktur einzelner organischer Moleküle beschrieben und anschließend die Wechselwirkung zwischen Materie und Licht betrachtet. Durch die Erweiterung der Theorie vom einzelnen Molekül auf einen Festkörper kommen weitere Effekte wie die Energiemigration in Form von Excitonen vor, die ebenfalls behandelt wird. Auch der Stromtransport und die damit verbundenen Themen, wie energetische Barrieren zwischen Materialien unterschiedlicher Austrittsarbeit, werden beschrieben.

Im Kapitel 3 wird dann auf die Herstellungstechnologie einzelner organischer Dünnschichten bzw. der gesamten OLED eingegangen. Dabei werden die Eigenheiten der in dieser Arbeit entwickelten OMBD Sublimationsanlage (engl.: organic molecular beam deposition) beschrieben.¹ Im Speziellen wird die Charakteristik der Sublimationsquelle untersucht. Die Herleitung und Simulation zur analytischen Beschreibung der Homogenität der abgeschiedenen Schichten steht hierbei im Vordergrund.

Das Kapitel 4 beschäftigt sich dann mit der konkreten Entwicklung von Carbenfarbstoffen

¹Der Aufbau und die Entwicklung der Ultrahochvakuum-Anlage wurde in Zusammenarbeit mit einem weiteren Mitarbeiter des Instituts, Dipl. Ing. A. Kammoun, durchgeführt.

und deren Einsatz in OLED Bauteilen. Wie sich recht früh zu Beginn der Arbeit herausstellt hat, reicht es nicht aus, nur einen tiefblauen Farbstoff zu entwickeln. Weiterhin müssen, um die geforderte hohe Effizienz und Farbreinheit zu erhalten, auch neue Wirts- und Blockermaterialien eingesetzt werden. Dies ergibt sich im Wesentlichen aus der Forderung, dass die Wirts- und Blockermaterialien eine größere Triplettenergie als der Farbstoff haben müssen. Da die entsprechenden Materialien mit solch großen Energielücken nicht vorhanden waren, mussten diese neu entwickelt und getestet werden. Außerdem gilt bei Wirtsmaterialien noch die weitere Voraussetzung, dass sie den Farbstoff in ausreichender Menge gut lösen müssen. Ist dies nicht der Fall, kann es zu Aggregation und damit zu einer unerwünschten Farbverschiebung kommen. Zur Untersuchung dieser Farbverschiebung werden sowohl die zeitaufgelöste, als auch die temperaturabhängige Fluoreszenzspektroskopie angewendet.

Im letzten Kapitel (Kapitel 5) werden dann die entscheidenden physikalischen Effekte in den verwendeten Carben OLEDs untersucht. Dazu zählen die optischen Resonanzeffekte, die einen wesentlichen Einfluss auf die Effizienz und Farbe einer Diode haben, wie auch die elektrischen Effekte, die den Stromfluss und die Feldverteilung in einer OLED bestimmen. Weiterhin werden die Vorgänge untersucht, die zu einem vorzeitigen Altern der verwendeten Materialien und Bauteile führen.

In einer abschließenden Zusammenfassung werden die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit noch einmal in kurzer Form dargestellt.

2. Theoriekapitel

In diesem Theoriekapitel werden die Grundlagen zum Verständnis der mikroskopischen Vorgänge in einem isolierten Molekül ebenso betrachtet, wie auch die Erweiterung auf den Fall, dass viele Moleküle in einer Schicht miteinander wechselwirken.

Es wird auf die Vorgänge der Lichtabsorption und -emission eingegangen, die hauptsächlich durch die Eigenschaften des einzelnen Moleküls bestimmt sind, aber auch auf den Stromtransport, der hauptsächlich von den intermolekularen Eigenschaften abhängt.

2.1. Aufbau organischer Moleküle

Organische Moleküle bestehen im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffverbindungen. Oft kommen noch zusätzliche Atome wie z.B. Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel hinzu, doch das atomare Hauptgerüst wird durch Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbindungen gelegt. Trotz dieser Einschränkung sind die Möglichkeiten der organischen Chemie im Moleküldesign nahezu unerschöpflich. Dies wird deutlich, wenn man die elementaren Kohlenstoffbindungen und Strukturen betrachtet. Die zwei natürlich vorkommenden Modifikationen des reinen Kohlenstoffs sind Diamant und Graphit. Diamant ist transparent und ein guter Isolator. Außerdem besitzt er eine hohe mechanische Festigkeit, die stärkste unter den elementaren Verbindungen. Graphit hingegen leitet Strom recht gut und ist weich, weshalb er auch als Festschmierstoff eingesetzt wird. Zwischen diesen beiden Extrema des Kohlenstoffs kann man die Fullerene anordnen, die, je nach Aufbau, metallische oder halbleitende Eigenschaften besitzen können.

Diese kurze Aufzählung skizziert die Vielfältigkeit des Kohlenstoffs recht anschaulich. Zum Verständnis der unterschiedlichen Eigenschaften muss man nun die atomare Bindungsstruktur betrachten. Kohlenstoff kommt in mehreren Hybridisierungen vor. Diese unterscheiden sich in ihrer energetischen und geometrischen Verteilung der Elektronendichte des Moleküls. Kohlenstoff besitzt sechs Elektronen von denen zwei in der 1s-Schale, zwei in der 2s-Schale und zwei weitere jeweils ungepaart in einem p-Orbital anzutreffen sind. Die zwei innersten Elektronen der 1s-Schale treten bei der intermolekularen Bindung nicht in Erscheinung. In der sp^3 -Hybridisierung (Diamant) verteilen sich nun die restlichen vier Elektronen in vier

energetisch entartete Aufenthaltsbereiche die in Form eines Tetraeders angeordnet sind. Diese Hybridorbitale ergeben sich aus der Überlagerung von atomaren s- und p-Orbitalen. Die sp^3 -Orbitale stehen in einem Winkel von 109.5° zueinander, wie in Bild 2.1 zu sehen ist und erstrecken sich damit in jede Raumrichtung. Zwischen zwei Kohlenstoffmolekülen kann sich so eine kovalente, gerichtete Bindung durch überlappen jeweils zweier Orbitale ausbilden und ein dreidimensionales Netzwerk aus Kohlenstoffatomen aufgebaut werden. Die Diamantstruktur ist im rechten Teil von Bild 2.1 zu sehen. Alle Elektronen werden damit für die Bindungen im Kristall aufgebraucht. Diese durch die sp^3 -Hybridisierung hervorgerufene Bindung ist für die elektronischen, optischen und mechanischen Eigenschaften des Diamant verantwortlich.

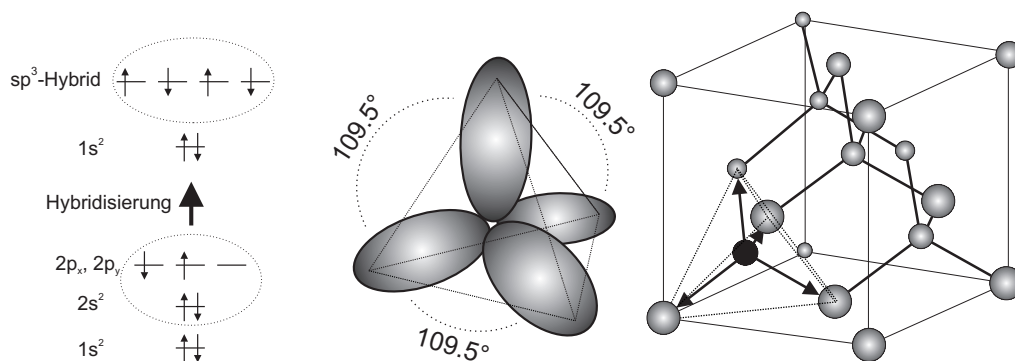


Bild 2.1.: Schematische Darstellung der sp^3 -Hybridisierung (links) und der Diamantstruktur (rechts)

Nehmen allerdings nur zwei anstatt aller drei p-Orbitale an der Hybridisierung teil, so spricht man von der sp^2 -Hybridisierung. Hierbei bilden sich nur drei Hybridorbitale, die in einer Ebene angeordnet sind und einen Winkel von 120° bilden. Diese Form der Hybridisierung ist in Bild 2.2 dargestellt. Das vierte Elektron befindet sich in einem regulären p-Orbital und steht senkrecht auf der sp^2 -Ebene. Durch die kovalente Vernetzung mehrerer Kohlenstoffatome entsteht dieses Mal nur eine zweidimensionale Struktur. Ein Teil einer solchen Ebene ist links in Bild 2.2 gezeigt. Oberhalb und unterhalb dieser Ebene befinden sich aber noch die jeweils mit einem Elektron besetzten p-Orbitale. Diese nehmen nicht an der kovalenten Bindung teil, benachbarte p-Orbitale überlappen aber leicht und formen damit eine schwache Bindung. Man spricht in diesem Fall von einer π -Bindung. Innerhalb dieser leicht überlappenden p-Orbitale, dem π -Elektronensystem, können sich die Elektronen fast frei bewegen. Die starke, kovalente Bindung wird in diesem Zusammenhang auch als σ -Bindung bezeichnet.

Mehrere dieser so gebildeten Kohlenstoffebenen, auch Basalebene genannt, können sich nun übereinander legen und ergeben damit Graphit. Innerhalb einer Basalebene beträgt die

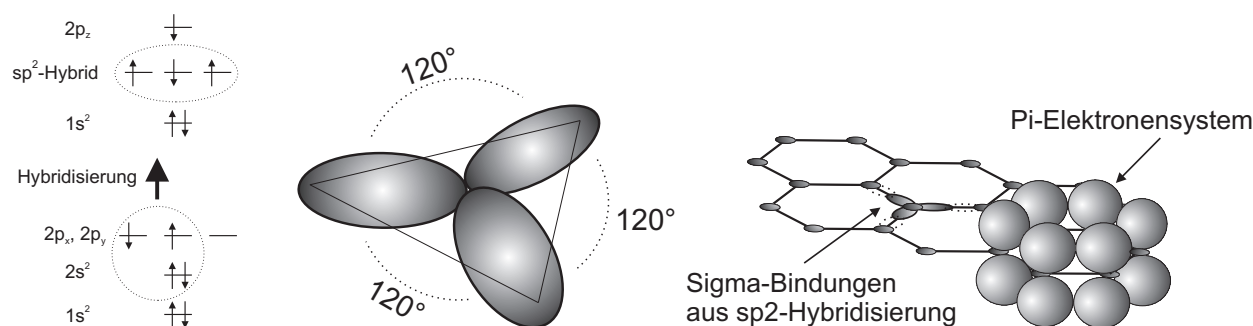


Bild 2.2.: Schematische Darstellung der sp^2 -Hybridisierung, das einfach besetzte p-Orbital ist nicht gezeichnet (links) und einer Basalebene (rechts) mit eingezeichnetem π -Elektronensystem eines Benzolrings.

Bindungsenergie zweier Kohlenstoffatome 4.3 eV und zwischen den Ebenen nur 0.07 eV. Die Ebenen binden damit nicht stark aneinander und können gegeneinander abgleiten, womit die geringe mechanische Stabilität von Graphit erklärt ist. Stromtransport ist innerhalb einer Basalebene durch das ausgedehnte π -Elektronensystem gut möglich. Nur zwischen den einzelnen Schichten ist dieser durch die schwächere Wechselwirkung geringer.

Fullerene sind eine spezielle Form der Kohlenstoffverbindung, die erst seit relativ kurzer Zeit (1985) bekannt sind [17]. Hierbei handelt es sich im Wesentlichen um einzelne Basalebenen die zu Röhrchen oder Kugeln geformt sind. Diese zeigen dann, stark abhängig von ihrem geometrischen Aufbau, entweder metallische oder halbleitende elektrische Eigenschaften.

Bis jetzt wurden nur reine Kohlenstoffverbindungen betrachtet, die man sich beliebig weit ausgedehnt denken kann. Organische Moleküle bilden aber kleine abgeschlossene Entitäten. Ihre optischen und elektronischen Eigenschaften werden im Wesentlichen ebenfalls durch die π -Bindungen des betrachteten Systems bestimmt. Die sp^2 -Hybridisierung und damit das ausgedehnte π -Elektronensystem sind wohl die entscheidendsten Eigenschaften der in dieser Arbeit betrachteten Moleküle. Der innere Aufbau des Moleküls wird durch die σ -Bindungen getragen und diese sind damit im Wesentlichen für die vibronische Schwingungsstruktur des Moleküls verantwortlich.

2.2. Elektronische und vibronische Struktur eines Moleküls

Es soll nun eine kurze, quantenmechanische Beschreibung der wesentlichen Vorgänge in organischen Molekülen behandelt werden.

Die Quantenmechanik beschreibt beliebige Zustände eines Atoms oder Moleküls durch Wellenfunktionen, die abhängig von den Orts- und Spinkoordinaten aller Elektronen und Kerne,

sowie der Zeit sind. Für stationäre Zustände gilt, dass alle beobachtbaren Größen wie Elektronendichte und Energie von der Zeit unabhängig sind. Dann reicht die Wellenfunktion $\psi_{j,u}(q,Q)$ als Funktion der Elektronenkoordinaten q und der Kernkoordinaten Q zur Beschreibung des Systems aus. Im Rahmen der Born-Oppenheimernäherung kann diese Funktion wiederum in zwei Produktanteile zerlegt werden, die jeweils das System der Elektronen bzw. das der Kerne beschreibt, Gl. 2.1 [18]. Anstatt die Schrödingergleichung für Elektronen und Kerne simultan zu lösen, kann man mit der Born-Oppenheimernäherung die Kerne als fixiert ansehen und die elektronische Wellenfunktion innerhalb des Kernpotentials lösen. Diese Näherung ist gültig, da die Elektronenmasse 1836 mal kleiner ist, als die eines einzelnen Protons und die Elektronen deshalb in der Lage sind den Kernbewegungen annähernd instantan zu folgen [23].

$$\psi_{j,u}(q,Q) = \psi_j^Q(q)\chi_u^j(Q) \quad (2.1)$$

Der Index j beschreibt den elektronischen Zustand und u das Schwingungsniveau davon. $\psi_j^Q(q)$ ist eine durch den *elektronischen Hamiltonoperator* gegebene Eigenfunktion, $\chi_u^j(Q)$ sind Eigenfunktionen des *Hamiltonoperators der Schwingungen*. Für jeden Zustand j besitzt die elektronische Wellenfunktion eine andere Energie E_j^{el} , die auch von der Geometrie Q des Moleküls abhängt. Hinzu kommt die Schwingungsenergie E^{vib} , die als potentielle Energie der Kernbewegung, aus $\chi_u^j(Q)$, eingeht [18].

$$E = E^{el} + E^{vib} \quad (2.2)$$

Bild 2.3 gibt eine schematische Darstellung der energetischen Verhältnisse wieder.

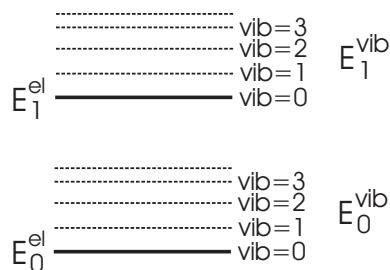


Bild 2.3.: Verteilung der elektronischen und vibronischen Energien. Die Dichte der vibronischen Zustände wächst mit zunehmender Energie innerhalb eines elektronischen Zustands an.

2.2.1. Zustandsenergien und Übergangsmomente

In der Quantenmechanik sind Molekülzustände durch Wellenfunktionen charakterisiert, die Funktionen der Quantenzahlen sind. Die Wellenfunktionen von zwei unterschiedlichen Zuständen unterscheiden sich zumindest im Wert einer Quantenzahl. Zur Berechnung der konkreten Zustandsenergien und ebenso zur Berechnung der Übergangsmomente zwischen zwei Zuständen müssen die beteiligten Wellenfunktionen und Operatoren bekannt sein.

Einzelne Atome besitzen Orbitale (s,p,d...-Orbitale) die jeweils mit zwei Elektronen besetzt sind. Diese besitzen die gleiche Energie, unterscheiden sich aber in ihrer Spinquantenzahl. Die N Elektronen eines Atoms werden dann in $N/2$ Atomorbitalen (AOs) untergebracht. Bringt man mehrere Atome zu einem Molekül zusammen, so ergeben sich die verschiedenen Molekülorbitale ϕ (MOs) durch die Linearkombination von AOs φ_i (LCAO-Methode).

$$\phi = \sum_i c_i \varphi_i \quad (2.3)$$

Alle c_i sind Konstanten, die den jeweiligen Anteil des AO am MO festlegen und der Index i geht dabei über alle Atome, die das Molekül aufbauen. Dabei wird vereinfachend angenommen, dass die einzelnen AOs im Molekül annähernd erhalten bleiben. Bild 2.4 zeigt die zwei möglichen Kombinationen von zwei p-Orbitalen verschiedener Atome.

Liegen die p-Orbitale parallel zur Molekülachse ergeben sich σ -Bindungen, sind sie al-

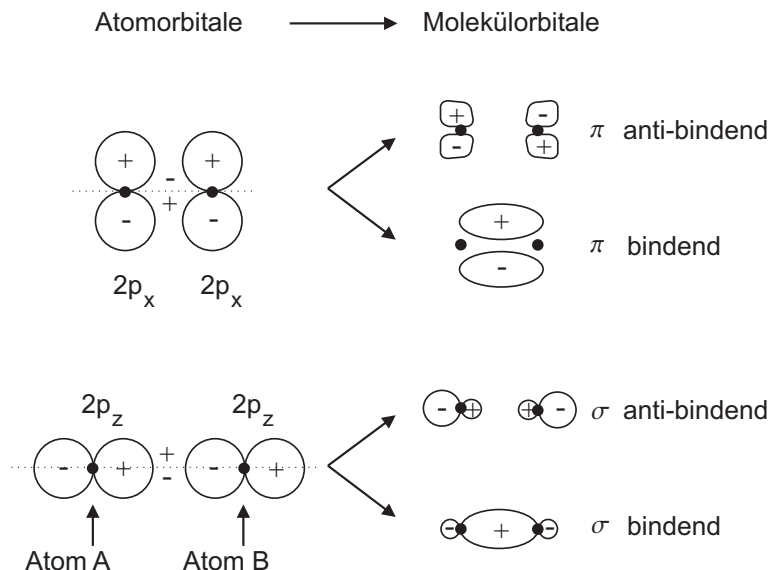


Bild 2.4.: Schematische Darstellung der Linearkombination zweier p_x und zweier p_z Orbitale. Es ergeben sich σ und π Bindungen. Zu beachten ist das unterschiedliche Vorzeichen in den Orbitalfunktionen.

lerdings senkrecht zur Achse orientiert ergeben sich π -Bindungen. Die MO können durch Addition oder durch Subtraktion der p-AO gebildet werden. Es ergeben sich bindende und anti-bindende MO. Beim bindenden Orbital ist die Elektronendichte hauptsächlich zwischen den beteiligten Atomen lokalisiert. N/2 der so gebildeten N MO werden, wie bei den AO, nach dem Pauli-Prinzip mit Elektronen aufgefüllt. Dies wird auch das Aufbau-Prinzip genannt. Das HOMO (highest occupied molecular orbital) Orbital wird so also durch Auffüllen der energetisch nacheinander liegenden Zustände mit Elektronen erhalten. Das nächsthöhere unbesetzte Orbital wird LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) genannt. Die gesamte (genäherte)¹ Wellenfunktion ψ des System wird durch Multiplikation aller N/2 mit Elektronen gefüllten MOs ϕ erhalten.

$$\psi = \mathcal{A} \Pi_{N/2} \phi_{N/2}(1) \phi_{N/2}(2) \quad (2.4)$$

Hierbei bezeichnen (1) und (2) die beiden Elektronen in einem MO und $\mathcal{A}$ stellt den Antisymmetrisierungsoperator da, der formal dafür sorgt, dass die Wellenfunktion ψ ihr Vorzeichen beim Tausch zweier Elektronen umkehrt. Dadurch wird die Forderung des Pauli-Prinzips nach einer anti-symmetrischen Wellenfunktion erfüllt. Die korrekte vollständige Antisymmetrisierung einer Produktwellenfunktion von identischen Fermionen ergibt sich als so genannte Slater-Determinante.

Das Verfahren der linearen Kombination von AO wird auch zur Berechnung der Hybridorbitale (sp , sp^2 , sp^3 , etc.) verwendet. Das Gleichungssystem Gl. 2.5 beschreibt die Bildung von vier sp^3 Hybridorbitalen aus den $2s$, $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$ AO [29]:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{1}{2}\varphi_{2s} + \frac{1}{2}\varphi_{2p_x} + \frac{1}{2}\varphi_{2p_y} + \frac{1}{2}\varphi_{2p_z} \\ \varphi_2 &= \frac{1}{2}\varphi_{2s} - \frac{1}{2}\varphi_{2p_x} - \frac{1}{2}\varphi_{2p_y} + \frac{1}{2}\varphi_{2p_z} \\ \varphi_3 &= \frac{1}{2}\varphi_{2s} - \frac{1}{2}\varphi_{2p_x} + \frac{1}{2}\varphi_{2p_y} - \frac{1}{2}\varphi_{2p_z} \\ \varphi_4 &= \frac{1}{2}\varphi_{2s} + \frac{1}{2}\varphi_{2p_x} - \frac{1}{2}\varphi_{2p_y} - \frac{1}{2}\varphi_{2p_z} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Jedes einzelne dieser Hybridorbitale $\varphi_{1,2,3,4}$ besitzt damit 25 % s-Charakter und 75 % p-Charakter.

¹Prinzipiell ist eine Mehrteilchenwellenfunktion im Allgemeinen nicht exakt in ein Produkt von Einteilchenwellenfunktionen separierbar. Da Produktwellenfunktionen aber mathematisch wesentlich einfacher zu handhaben und physikalische Sachverhalte wesentlich einfacher ableitbar sind, ist diese Vorgehensweise weit verbreitet.

Nachdem nun die genäherte Wellenfunktion $\psi_{j,u}(q,Q)$ bekannt bzw. berechenbar ist, kann der Erwartungswert der Zustandsenergie E über die genähert gelöste Schrödingergleichung

$$E = \langle \psi_{j,u}(q,Q) | \mathcal{H} | \psi_{j,u}(q,Q) \rangle \quad (2.6)$$

berechnet werden. Der Hamiltonoperator $\mathcal{H}$ enthält dabei alle auftretenden Wechselwirkungen. Bei der Lösung von Gl. 2.6 gilt, dass je exakter die genäherte der realen Wellenfunktion entspricht, desto kleiner und damit genauer wird der berechnete Erwartungswert der Zustandsenergie.

Für die Berechnung eines Übergangsmoments $U_{i \rightarrow k}$ zwischen zwei Zuständen i und k müssen die zugehörigen Wellenfunktionen $\psi_{i,k}$ und der zugehörige Operator $\mathcal{U}$ bekannt sein².

$$U_{i \rightarrow k} = \langle \psi_k | \mathcal{U} | \psi_i \rangle \quad (2.7)$$

Da es verschiedene Übergänge wie z.B. elektrische Dipolübergänge oder magnetische Dipolübergänge gibt, gibt es auch verschiedene Operatoren für die jeweilige Art des Übergangs.

$\mathcal{U}$ ist nun ein Operator, der dem elektrischen Dipolmoment $\mathcal{M}$, dem magnetischen Dipolmoment m oder dem elektrischen Quadrupolmoment $\mathcal{Q}$ zugeordnet ist.

Die aus den Operatoren $\mathcal{M}, m, \mathcal{Q}$ abgeleiteten Übergangsmomente verhalten sich wie $10^7 : 10^2 : 1$ für einen erlaubten Übergang im sichtbaren Bereich des Lichtes [18]. Es genügt also oft, sich auf die elektrischen Dipolübergänge zu beschränken. Eine genauere Betrachtung liefert für die verschiedenen Operatoren

$$\mathcal{M} = -|e| \sum_j r_j + |e| \sum_A Z_A R_A \quad (2.8)$$

$$m = \sum_j \frac{q_i}{2m_j c} (r \times p_j) \quad (2.9)$$

$$\mathcal{Q} = \sum_j \frac{q_i}{2m_j c} (r_j p_j + p_j r_j) \quad . \quad (2.10)$$

²Es wird die Diracsche Bra-Ket Schreibweise benutzt. Dabei gilt mit $d\tau = dx dy dz$:

$$\begin{aligned} \psi_i &\leftrightarrow |\psi_i\rangle \\ \psi_k^* &\leftrightarrow \langle \psi_k| \\ \int \int \int \psi_k^* \mathcal{U} \psi_i d\tau &\leftrightarrow \langle \psi_k | \mathcal{U} | \psi_i \rangle \end{aligned}$$

Hier ist m_j die Masse des Teilchens j , c die Lichtgeschwindigkeit, $p_j = -i\hbar\nabla_j$ der Impulsoperator eines Teilchens j , r_j ist die Elektronenkoordinate und R_A ist die Koordinate des Kerns A mit der Kernladungszahl Z_A .

Um die Absorptions- und Emissionsprozesse des Moleküls besser verstehen zu können, wird das Übergangsmoment $M_{0\rightarrow a}$ aus dem Grundzustand 0 in den angeregten Zustand a etwas näher betrachtet. Die Bezeichnung wurde von U nach M gewechselt, da jetzt nur noch der elektrische Dipoloperator $\mathcal{M}$ betrachtet wird. Dieser besitzt vektorielle Eigenschaften. Die Wahrscheinlichkeit der Absorption eines Photons ist nun proportional zum Quadrat des Skalarprodukts des elektrischen Feldvektors mit dem Übergangsmoment. Damit ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit $\cos^2(\varphi)$ der absorbierten Intensität zum Winkel φ zwischen diesen beiden Vektoren. Ebenso ist auch die Emission polarisiert. Ein anschauliches Beispiel hierfür ist eine lineare Kohlenstoffkette. Entlang der Achse der Kohlenstoffkette sind die π -Elektronen gut beweglich. Parallel zur Achse polarisiertes Licht kann daher gut absorbiert oder emittiert werden. Senkrecht zur Kohlenstoffkette ist die Wechselwirkung mit Licht kaum vorhanden.

Die Berechnung des Übergangsmoments aus Gl. 2.8 und mit der in elektronischen Anteil $\psi_{0,a}^Q$ und Anteil der Kernwellenfunktion $\chi_u^{0,a}$ zerlegten Wellenfunktion (Gl. 2.1) ergibt

$$\begin{aligned} M_{0\rightarrow a} &= \langle \psi_a^Q \chi_u^a | \mathcal{M} | \psi_0^Q \chi_0^0 \rangle \\ &= \langle \psi_a^Q | \psi_0^Q \rangle \langle \chi_u^a | + |e| \sum_A Z_A R_A | \chi_0^0 \rangle + \langle \psi_a^Q | - |e| \sum_j r_j | \psi_0^Q \rangle \langle \chi_u^a | \chi_0^0 \rangle \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$= -|e| \langle \psi_a^Q | \sum_j r_j | \psi_0^Q \rangle \langle \chi_u^a | \chi_0^0 \rangle . \quad (2.12)$$

Aufgrund der Orthogonalität der Wellenfunktionen des elektronischen Grundzustandes ψ_0^Q und des angeregten Zustandes ψ_a^Q ist der erste Term in Gl. 2.11 gleich Null, da sich das Überlappungsintegral der elektronischen Wellenfunktionen $\langle \psi_a^Q | \psi_0^Q \rangle$ zu Null ergibt. Der zweite Term, bzw. Gl. 2.12 setzt sich nun als Produkt aus dem elektronischen Anteil des Übergangsmoments und dem Überlappungsintegral der Kernwellenfunktionen $\langle \chi_u^a | \chi_0^0 \rangle$ beider Zustände zusammen. Der erste Teil bestimmt die Intensität des Übergangs, der zweite gibt die Verteilung der Intensität auf die einzelnen Schwingungsniveaus an. Daraus ergibt sich das Franck-Condon-Prinzip, das im nächsten Abschnitt behandelt wird.