

Simulationen zur Exzitonendiffusion in organischen Halbleitern

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

von

Bernd Lunkenheimer
geboren in Bad Kreuznach

Mainz, 2014

Tag der mündlichen Prüfung: 27. März 2014

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2010 bis Januar 2014 am Institut für Physikalische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz angefertigt.

D77

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	6
1. Eigenschaften von Exzitonen	9
1.1. Frenkel-Exzitonen und angeregte Molekülzustände	9
1.2. Reorganisationsenergie	10
1.3. Huang-Rhys-Faktor	12
1.4. Lageenergie	13
1.5. Elektronischer Energietransfer	13
1.5.1. Fermische goldene Regel	14
1.5.2. Spektrale Zustandsdichte	16
1.5.3. Elektronische Kopplung	24
2. Beschreibung des Exzitonentransports	32
2.1. Pauli Master-Gleichung	33
2.2. Normale Diffusion	34
2.3. Anomale Diffusion	37
2.4. Kinetisches Monte-Carlo	38
2.5. Flussdiagramm der computergestützten Prozedur	41
2.6. Experimentelle Referenzmethoden	45
3. Exzitonendiffusion in Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)	48
3.1. Photophysikalische Eigenschaften des Monomers	49
3.1.1. Struktur von Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)	49
3.1.2. Charakter der angeregten Zustände	50
3.1.3. Intramolekulare Kopplung	53
3.1.4. Reorganisationsenergie und Huang-Rhys-Faktoren	55
3.1.5. Spektrale Linienformfunktionen und die Zustandsdichte	57
3.2. Kristalline β -Phase	63
3.2.1. Struktur	63
3.2.2. Ergebnisse	64
3.3. Amorphe Phase	67
3.3.1. Strukturen	67
3.3.2. Elektronische Kopplungselemente	67
3.3.3. Verteilung der Lageenergien	70

3.3.4. Reichweite der Kopplung	73
3.3.5. Statistische Analyse und Interpretation der Diffusion	76
4. Exzitonendiffusion in amorphem 4,9-Bis(triphenyl-silyl)dibenzofuran	85
4.1. Photophysikalische Eigenschaften	85
4.1.1. Übergangsenergien	85
4.1.2. Reorganisationsenergie und Huang-Rhys-Faktoren	89
4.1.3. Zustandsdichte	91
4.2. Diffusionssimulationen	94
5. Exzitonendiffusion in kristallinem Merocyanin ID583	99
5.1. Photophysikalische Eigenschaften	100
5.1.1. Übergangsenergien	100
5.1.2. Reorganisationsenergie und Huang-Rhys-Faktoren	102
5.1.3. Zustandsdichte	102
5.2. Diffusionssimulationen	105
Zusammenfassung	110
Literaturverzeichnis	113
Anhang	123
A. Technische Details	123
A.1. Approximation von Reorganisationsenergie und Huang-Rhys-Faktor . . .	123
A.2. Approximation der Lageenergie	126
A.3. Transformation des Referenzsystems zur Berechnung der Kopplung . . .	129
A.4. Genauigkeit der Observablen im kinetischen Monte-Carlo Verfahren . . .	132
B. Validierung des elektronischen Kopplungsmodells	134
C. Stabilisierung von Charge-Transfer Zuständen des Alq₃	144
D. Tabellen und Graphiken	148
D.1. Ergebnisse zu Alq ₃	148
D.2. Ergebnisse zu BTPS-DBF	150
Danksagung	151
Publikationen	152

Einleitung

Seit gut zehn Jahren ist die Tendenz zu verzeichnen, dass organische Halbleitermaterialien zur Verwendung in Leuchtdioden und Solarzellen zunehmend ihre anorganischen Gegenspieler Silizium und Galliumarsenid verdrängen [1–3]. Organische Materialien zeichnen sich dadurch aus, dass sie kostengünstig produzierbar sind und verformbare Endprodukte ermöglichen, was sie vor allem für die Anwendung in Bildschirmen interessant macht [4–6]. Ein detailliertes Verständnis der photophysikalischen Prozesse auf molekularer Ebene ist erforderlich, um die Effizienz von organischen Leuchtdioden und Solarzellen in Zukunft systematisch verbessern zu können.

Ein für diese Arbeit bedeutsamer Aspekt der Photophysik organischer Halbleiter ist die Bildung und der Transport von Exzitonen. Im Fall einer organischen Leuchtdiode wird eine elektrische Spannung durch Elektrolumineszenz in Licht umgewandelt. Die Exzitonen werden durch Rekombination positiver und negativer Ladungsträger gebildet. Für die Lichtausbeute ist entscheidend, ob und wie das Exziton transportiert wird, bevor es unter Lichtemission zerfällt [7,8]. Der umgekehrte Prozess läuft in einer organischen Solarzelle ab, wo durch Lichtabsorption ein elektrischer Strom erzeugt wird. Hierbei wird das Exziton durch den Absorptionsprozess gebildet und zu einer Grenzfläche transportiert, an der es in Ladungsträger separiert wird. Bedingt durch die kurzen Diffusionslängen der Exzitonen [5, 6, 9] ist der Wirkungsgrad derartiger Solarzellen bislang auf 5% bis 12% begrenzt [1, 10].

Das Ziel dieser Arbeit ist die Modellierung des Exzitonentransports in organischen Halbleitern, um somit ein atomistisches Verständnis dieses Prozesses zu ermöglichen. Dazu werden zunächst die theoretischen Modelle entwickelt, mit denen der Transport beschrieben werden kann. Auf Basis der mit diesen Modellen erhaltenen Ergebnisse kann eine Interpretation des physikalischen Transportprozesses auf molekularer Ebene erfolgen.

Mit den theoretischen Konzepten zur Modellierung des Transportverhaltens von Exzitonen und Ladungsträgern beschäftigten sich Bässler *et al.* bereits in den 1980er Jahren. In den damaligen Arbeiten wurden mithilfe von computergestützten Monte-Carlo-Simulationen Transporteigenschaften organischer Halbleiter vorhergesagt [11–19]. Die Beschreibung der eigentlich amorphen oder kristallinen Strukturen der organischen Materialien wurde in diesen Arbeiten vereinfacht, indem die Strukturen durch reguläre Gitter modelliert wurden. Ähnliche Ansätze, basierend auf regulären Gittern, wurden auch in neueren Arbeiten wieder aufgegriffen [20–27]. In diesem einfachen Modell ist jedoch eine direkte Verknüpfung von Struktur und Transporteigenschaften nicht unmittelbar möglich. Ein alternativer Ansatz besteht darin, realistische Morphologien zu verwenden, wie in den letzten Jahren durch kinetische Monte-Carlo-Simulation des Ladungstrans-

ports gezeigt wurde [28–37]. Dieser Ansatz wird in der vorliegenden Arbeit zur Simulation des Transports von Exzitonen verwendet. Da die elektronischen Zustände in organischen Materialien, aufgrund der nur schwachen zwischenmolekularen Wechselwirkungen stark lokalisiert sind, kann der Exzitonentransport als *Hüpfprozess* aufgefasst werden. Hierbei wird jedem Einzelschritt ein elektronischer Energietransfer zugeordnet. Entscheidend für die korrekte Beschreibung des Transports ist die Kenntnis der Übergangsrate, welche anhand der Fermischen Goldenen Regel aufgestellt wird. Die Übergangsrate besteht aus einem elektronischen Kopplungselement sowie der Franck-Condon-gewichteten Zustandsdichte. Alle notwendigen Beiträge der Übergangsrate wurden in dieser Arbeit vornehmlich mit quantenchemischen Methoden berechnet.

Das Kopplungselement kann im langreichweitigen Bereich durch die Coulombwechselwirkung der Übergangsdichten zweier Moleküle berechnet werden, welche für große Abstände in die Dipol-Dipol-Näherung Försters [38] übergeht. Für kurze zwischenmolekulare Abstände treten zusätzlich Dexter-Austauschsterme [39] und Beiträge durch Wechselwirkungen mit *charge-transfer* (CT)-Zuständen auf [40–42]. Durch die Implementierung dieser CT-Beiträge zur elektronischen Kopplung soll in dieser Arbeit untersucht werden, inwiefern sie zur korrekten Beschreibung des Exzitonentransports erforderlich sind.

Die Franck-Condon-gewichtete Zustandsdichte wird mit zwei analytischen Näherungsformeln, der Marcus- sowie der Jortner-Bixon-Gleichung, berechnet [7, 43, 44]. Deren Gültigkeit wird anhand eines Referenzmodells überprüft, in welchem die Zustandsdichte aus den molekularen Huang-Rhys-Faktoren berechnet wird. Kopplungen an die Umgebung werden durch ein Brownsches Oszillatormodell berücksichtigt. In den Transportsimulationen wird zusätzlich untersucht, welche der drei Ansätze zur Berechnung der Zustandsdichte das qualitativ richtige Diffusionsverhalten beschreiben.

Auf Grundlage der hier vorgestellten theoretischen Beschreibung wird eine atomistische Deutung des Exzitonentransports ermöglicht. Hierbei ist von besonderem Interesse, inwiefern sich die Transportmechanismen von Singulett- und Triplett-Exzitonen unterscheiden. Zur Charakterisierung des Transportverhaltens wird hier die makroskopische Diffusionskonstante herangezogen, da diese gut mit experimentellen Referenzwerten verglichen werden kann. Es ist bekannt, dass Singulett-Diffusionskonstanten meist um mehrere Größenordnungen größer sind als entsprechende Triplett-Konstanten [45, 46]. Es wird hier die konkrete Frage untersucht, warum dieser Größenunterschied auftritt. In mikroskopischen Transportanalysen konnte gezeigt werden, dass normale Diffusion erst im Grenzbereich langer Beobachtungszeiten auftritt, die für niedrige Konzentrationen der Exzitonen länger als deren Lebensdauer sind [47–49]. In Experimenten wurden bereits Abweichungen vom normalen Diffusionsverhalten festgestellt, da die erhaltenen Diffusionskonstanten fluktuierten [45]. Da die Gültigkeit einer normalen Diffusionsgleichung zur experimentellen Bestimmung der Diffusionskonstante oftmals vorausgesetzt wird, ist demnach eine weitere Frage, ob und wie schnell das normale Diffusionsregime erreicht wird, und inwiefern die simulierten mit den experimentell ermittelten Diffusionskonstanten vergleichbar sind.

Die theoretischen Grundlagen, die zur Berechnung der Übergangsraten des Exzitonentransports erforderlich sind, werden in Kapitel 1 vorgestellt. Dies beinhaltet sowohl die Methoden zur Bestimmung des elektronischen Kopplungselementes, als auch der Franck-Condon-gewichteten Zustandsdichte. Die dynamische Zeitentwicklung des Transports wird durch eine Master-Gleichung beschrieben, die aus den Übergangsraten aufgebaut ist. Die Lösung der Master-Gleichung erfolgt mithilfe von kinetischen Monte-Carlo-Simulationen, und es wird in Kapitel 2 erläutert, wie daraus der zeitabhängige Diffusionskoeffizient abgeleitet und das charakteristische Transportverhalten analysiert werden kann. Die damit vollständig beschriebene Verfahrensweise wird in Kapitel 3 umfassend am Beispiel von Aluminium-tris-(8-hydroxychinolin) untersucht. Es wird dort analysiert, welche Näherungsmethoden zur Berechnung der elektronischen Kopplungselemente und der Zustandsdichte das korrekte Transportverhalten der Exzitonen vorhersagen, und inwieweit diese Ergebnisse mit experimentellen Daten in Einklang stehen. Zudem werden die Gründe für die oben dargestellten Unterschiede zwischen Singulett- und Triplett-Exzitonen erarbeitet. Das Modellierungsverfahren wird anschließend in den Kapiteln 4 und 5 zur ersten Vorhersage der Exzitonendiffusionseigenschaften der beiden Systeme 4,9-Bis(triphenylsilyl)dibenzofuran und Merocyanin verwendet. Diese beiden Moleküle wurden experimentell bezüglich des Exzitonentransports bislang noch nicht charakterisiert, so dass die vorgestellten Simulationsergebnisse als Ausgangspunkt für weiterführende Experimente dienen können.

1. Eigenschaften von Exzitonen

1.1. Frenkel-Exzitonen und angeregte Molekülzustände

Der Begriff des Exzitons stammt ursprünglich aus der Festkörperphysik und bezeichnet ein gebundenes Elektron-Loch-Paar [50]. Es entsteht in halbleitenden Kristallen durch elektronische Anregung zwischen Valenz- und Leitungsband. Das Elektron-Loch-Paar ist durch die Coulombwechselwirkung gebunden. Im normalerweise kontinuierlichen Absorptionsspektrum von Halbleitern und Isolatoren ist diese Bindungsenergie als scharfe Exzitonenbande zu beobachten. Das gebundene Elektron-Loch-Paar tritt nach außen als neutrales Quasiteilchen auf. Die Exzitonen können somit durch das Kristallgitter transportiert werden [51]. Durch die Rekombination von Elektron und Loch wird die Anregungsenergie als Lichtemission freigesetzt.

Elektron und Loch können in einem Kristall auf verschiedenen Gitterplätzen lokalisiert sein. In diesem Fall spricht man von Mott-Wannier-Exzitonen, deren Beschreibung einem Wasserstoffatom vergleichbar ist [50]. In Molekülkristallen oder strukturell ungeordneten, molekularen Festkörpern treten Elektron und Loch vornehmlich auf einem Molekül lokalisiert auf, was als Frenkel-Exziton bezeichnet wird [50,51]. Da in molekularen Festkörpern, aufgrund der schwachen van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Molekülen, in der Regel keine elektronische Bandstruktur ausgebildet wird, tritt stattdessen eine Verteilung diskreter Energieniveaus auf, die von der chemischen Umgebung eines jeden Moleküls abhängen. Da Frenkel-Exzitonen durch elektronische Übergänge zwischen Energieniveaus desselben Moleküls entstehen, lassen sie sich direkt mit den angeregten Zuständen eines Moleküls innerhalb des Festkörpers identifizieren.

Auch Frenkel-Exzitonen können durch den Festkörper unter Erhaltung ihrer Anregungsenergie wandern. Da Frenkel-Exzitonen molekular angeregte Zustände darstellen, kann ihr Transport von einem zum nächsten Molekül durch den Formalismus des elektronischen Energietransfers (EET) beschrieben werden. Die spektroskopischen Eigenschaften des Moleküls bestimmen deshalb die Transportparameter der Frenkel-Exzitonen. In den folgenden Kapiteln werden die wichtigsten spektroskopischen Kenngrößen von Molekülen, die auch für den Exzitonentransport relevant sind, diskutiert. Den Abschluss des Kapitels bildet die theoretische Beschreibung des Energietransfers.

1.2. Reorganisationsenergie

Ein molekularer Absorptionsprozess von Licht, also eine elektronische Anregung, findet im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung normalerweise unter Gültigkeit des Franck-Condon-Prinzips statt. Dieses besagt, dass der elektronische Übergang vertikal erfolgt, d.h. der elektronische Zustand ändert sich bei festgehaltenen Kernpositionen. Erst im zweiten Schritt folgen die Kerne dem elektronischen Gradienten. Die Begründung liegt darin, dass die elektronischen Freiheitsgrade auf einer sehr viel schnelleren Zeitskala relaxieren als die Kernpositionen [52]. Der Kernrelaxation wird die innere Reorganisationsenergie λ^* zugeordnet (Abb. 1.1).

Ein Emissionsprozess erfolgt nach denselben Prinzipien, jedoch findet der elektronische Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand statt. Der Relaxation der Kernpositionen wird hier die Energie λ^0 zugeordnet (Abb. 1.1). Diese beiden Komponenten der inneren Reorganisationsenergie $\lambda_i = \lambda^* + \lambda^0$ lassen sich aus diskreten Punkten der Potentialhyperflächen eines Moleküls berechnen [7]:

$$\lambda^* = E^*(\mathbf{R}_{\text{eq}}^0) - E^*(\mathbf{R}_{\text{eq}}^*), \quad (1.1)$$

$$\lambda^0 = E^0(\mathbf{R}_{\text{eq}}^*) - E^0(\mathbf{R}_{\text{eq}}^0). \quad (1.2)$$

Dabei stellt E^* eine Energie auf der angeregten Potentialhyperfläche dar, während sich E^0 stets auf die des Grundzustandes bezieht. Die Kernpositionen, auf die sich die Energien beziehen, sind \mathbf{R}_{eq}^0 , die Gleichgewichtsstruktur des Grundzustandes, und \mathbf{R}_{eq}^* , die Gleichgewichtsstruktur des entsprechenden angeregten Zustandes des Moleküls.

Die Reorganisationsenergie ist mit der Stokeschen Verschiebung identifizierbar, da sich aus Abb. 1.1 direkt $\lambda_i = \Delta E^{\text{Abs.}} - \Delta E^{\text{Em.}}$ ergibt. Die Stokesche Verschiebung stellt die Energiedifferenz zwischen der Absorptions- und Emissionsenergie dar, und kann damit zwischen Experimenten und quantenchemischen Berechnungen verglichen werden.

Unter der Voraussetzung, dass der angeregte Zustand durch denselben Satz massegewichteter Normalkoordinaten Q_ν beschrieben wird wie der Grundzustand (*parallel mode approximation*), kann die innere Reorganisationsenergie λ_ν einer einzelnen Normalmode in harmonischer Näherung als Auslenkung des Potentials berechnet werden [53]:

$$\lambda_\nu = \frac{1}{2} \omega_\nu^2 (Q_{\text{eq},\nu}^* - Q_{\text{eq},\nu}^0)^2. \quad (1.3)$$

Dazu müssen die harmonischen Eigenfrequenzen ω_ν aus einer Schwingungsanalyse bekannt sein. Gleichung (1.3) impliziert auch, dass die Kraftkonstanten von Grundzustand und angeregtem Zustand identisch sind, also auch die Schwingungsfrequenzen beider Zustände gleich sind. Da derselbe Satz an Normalkoordinaten verwendet wird, sind insbesondere keine Duschinskii-Effekte [54] enthalten. Die gesamte innere Reorganisationsenergie wird als Summe über alle Normalmoden ermittelt [7, 53]:

$$\lambda^* \text{ bzw. } \lambda^0 = \sum_{\nu} \lambda_\nu. \quad (1.4)$$

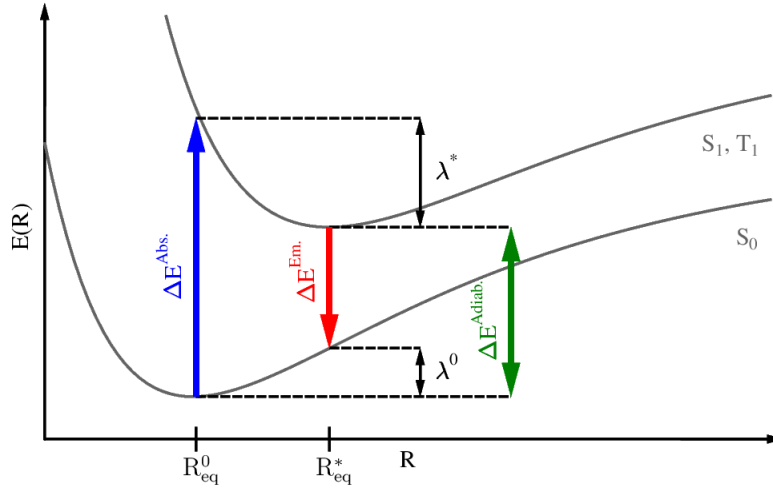


Abbildung 1.1.: Skizze zur Erklärung der Komponenten der inneren Reorganisationsenergie mitsamt vertikaler Absorptions- und Emissionsenergie. Zusätzlich ist die adiabatische Übergangsenergie eingetragen. Sind Donor und Akzeptor verschiedene Molekültypen, so wird λ^* aus der Potentialfläche des Akzeptors, λ^0 aus der des Donors berechnet.

Diese kann mit λ^* (λ^0) aus den Gleichungen (1.1) bzw. (1.2) verglichen werden. Eine in dieser Arbeit verwendete Näherungsmethode zur Bestimmung von λ^* (λ^0) gemäß Gl. (1.3) wird in Anhang A.1 skizziert. An gegebener Stelle werden die beiden Vorgehensweisen zur Bestimmung von λ^* (λ^0) im Ergebnisteil verglichen. Die aus den Energiedifferenzen der Potentialflächen gemäß Gl. (1.1)-(1.2) erhaltenen Werte werden dort mit $\lambda_{i,p}^*$ ($\lambda_{i,p}^0$) abgekürzt. Da die Näherungsmethode den elektronischen Gradienten verwendet (siehe Kapitel A.1) werden die daraus erhaltenen Reorganisationsenergien mit $\lambda_{i,g}^*$ ($\lambda_{i,g}^0$) bezeichnet.

Bei Absorptions- und Emissionsprozessen finden Wechselwirkungen zwischen dem betrachteten Molekül mit seiner Umgebung, sei es Festkörper oder Flüssigkeit, statt. Die gesamte Reorganisationsenergie wird dadurch in einen inneren und äußeren Anteil untergliedert:

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o. \quad (1.5)$$

Die äußere Reorganisationsenergie λ_o ist bedingt durch die Polarisations- und Relaxationseffekte der umgebenden Moleküle, die auf die Änderung des elektronischen Zustands des zentralen Moleküls reagieren [7, 36]. In Anhang A.1 wird beschrieben, wie die äußere Reorganisationsenergie in dieser Arbeit berechnet wurde.

Bei einem elektronischen Energietransfer wird die Anregungsenergie von einem Donor D auf einen Akzeptor A übertragen. Der Donor gelangt in den Grundzustand, während

der Akzeptor den angeregten Zustand besetzt. Die innere Reorganisationsenergie setzt sich deshalb aus zwei verschiedenen Komponenten $\lambda_i = \lambda_A^* + \lambda_D^0$ für D und A zusammen.

1.3. Huang-Rhys-Faktor

Der Huang-Rhys-Faktor ist ein Maß für die Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung bei einem elektronischen Übergang [52]. Mit Phononen werden Gitter- oder Molekülschwingungen bezeichnet. Der Huang-Rhys-Faktor ist folgendermaßen definiert [7]:

$$S = \frac{\lambda_i}{\hbar\omega}. \quad (1.6)$$

Dabei stellt λ_i die innere Reorganisationsenergie dar, ω ist die effektive Frequenz einer dominierenden Schwingungsmode. Der Huang-Rhys-Faktor kann separat für Absorptions- und Emissionsprozesse berechnet werden. Anschaulicher wird die Bedeutung von S , wenn man die Definition für eine einzelne Normalmode, in harmonischer Näherung (*parallel mode approximation*) mit linearer Elektron-Phonon-Kopplung, betrachtet [55]:

$$S_\nu = \frac{\lambda_\nu}{\hbar\omega_\nu} = \frac{1}{2\hbar}\omega_\nu(Q_{\text{eq},\nu}^* - Q_{\text{eq},\nu}^0)^2. \quad (1.7)$$

Die Reorganisationsenergie λ_ν und harmonische Eigenfrequenz ω_ν wurden bereits in Abschnitt 1.2 eingeführt. S_ν stellt das Verhältnis der Reorganisationsenergie zur Energie der Schwingungsmode dar. In harmonischer Näherung entspricht λ_ν in Gl. (1.3) einer Energiedifferenz auf der harmonischen Potentialkurve. Formal entspricht $\lambda_\nu \sim n \cdot \hbar\omega_\nu$ somit der Anregungsenergie des korrespondierenden, harmonischen Oszillators. In diesem Fall gibt deshalb $S_\nu \sim n$ an, wie viele Schwingungsquanten einer Normalmode durch den elektronischen Übergang angeregt werden [52]. Der gesamte Huang-Rhys-Faktor S kann aus den S_ν der einzelnen Moden berechnet werden [56]:

$$S = \sum_\nu S_\nu \quad (1.8)$$

Zusammen mit Gl. (1.7) ergibt sich die effektive Frequenz zu:

$$\hbar\omega = \frac{1}{S} \sum_\nu S_\nu \hbar\omega_\nu = \frac{1}{S} \sum_\nu \lambda_\nu \quad (1.9)$$

Ein einfaches Verfahren, die S_ν bzw. S in der harmonischen Näherung mithilfe des elektronischen Gradienten zu berechnen, ist im Anhang A.1 geschildert.

1.4. Lageenergie

Die Lokalisierung der elektronischen Zustände der Moleküle eines amorphen Festkörpers verhindert, im Vergleich zu metallischen und elektrisch leitenden Materialien, das Zustandekommen von elektronischen Bandstrukturen. Jedem Molekülzustand kann stattdessen eine diskrete energetische Lage zugeordnet werden. Die Gesamtheit aller Moleküle wird durch eine charakteristische Verteilung ihrer Energieniveaus repräsentiert. Die energetische Lage eines Moleküls innerhalb der chemischen Umgebung beeinflusst seine spektralen Eigenschaften, insbesondere das Absorptions- und Emissionsprofil. Der energetische Unterschied zwischen den einzelnen Molekülen wird als Lageenergie differenz bezeichnet. Je größer diese ist, desto größer ist die energetische Verschiebung zwischen den Spektren zweier Moleküle.

Zur Beschreibung der Lageenergie wird die freie Enthalpie oder deren Differenz $\Delta G = \Delta H + T\Delta S$ zweier Moleküle herangezogen. Sie setzt sich aus einem Enthalpie- und einem Entropieterm zusammen. Da sich in einem Festkörper die Entropie ΔS kaum ändert, kann diese vernachlässigt werden [28, 29]. Der verbleibende Enthalpieterm ΔH wird durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Molekülen dominiert, kann aber auch innere und äußere Polarisierungseffekte sowie Beiträge aus internen Energieunterschieden enthalten. Die resultierende absolute Lageenergie ϵ eines Moleküls ist definiert als die Energie des Gesamtsystems, wenn das betrachtete Molekül elektronisch angeregt ist, und alle verbleibenden Moleküle im Grundzustand sind, abzüglich der Gesamtenergie des Systems, wenn sich alle Moleküle im Grundzustand befinden.

Die Breite der energetischen Verteilung $\sigma(\epsilon)$ ist in amorphen, organischen Halbleitern durch die ungeordnete Struktur verschieden von null. Im Gegensatz zum Ladungstransport sind die Lageenergien des Exzitonentransports unabhängig von externen, elektrischen Feldern, da Exzitonen nach außen ungeladen sind. Eine Darstellung, wie die Lageenergien für die hier durchgeführten Simulationen berechnet werden, ist im Anhang A.2 zu finden.

1.5. Elektronischer Energietransfer

Bei einem elektronischen Energietransfer (EET) überträgt ein Donor D seine Anregungsenergie auf ein Akzeptormolekül A [57]:



Der Anfangszustand des System ist dadurch charakterisiert, dass sich D im elektronisch angeregten Zustand und A im Grundzustand befindet. Im Endzustand ist A elektronisch angeregt und D im Grundzustand. Dieser Prozess kann nur dann unter Energieerhaltung ablaufen, wenn die Donoremissionsenergie gleich der Akzeptorabsorptionsenergie ist. Es handelt sich jedoch nicht um einen Reabsorptionsprozess.

Die Wellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand sind miteinander gekoppelt. Ist die Kopplung schwach, wird die Anregungsenergie formal in einem *Hüpf*-Mechanismus von D auf A übertragen, bei dem die Phaseninformation zwischen den Wellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand verloren geht [58]. Der Verlust der Phaseninformation wird als Dekohärenz bezeichnet. In diesem Fall kann eine Übergangsrate k_{DA} definiert werden. Dieser *Hüpf*-Mechanismus ist die Grundannahme für die Modellbildung der Exzitonendiffusion in dieser Arbeit.

Ist die Kopplung stark, bleibt die Phasenbeziehung zwischen den Wellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand lange erhalten. Die elektronischen Zustände von D und A mischen sehr stark und bilden einen neuen, delokalisierten Zustand [58]. Die Anregungsenergie oszilliert dadurch zwischen D und A , so dass anstelle von k_{DA} eine Oszillationsfrequenz charakteristisch ist. Eine Übergangsrate kann in diesem Fall nicht explizit aufgestellt werden.

Im folgenden Kapitel wird die charakteristische Übergangsrate für den schwach gekoppelten EET mithilfe der Fermischen goldenen Regel [59, 60] abgeleitet. Die Übergangsrate wird in diesem Rahmen in ein elektronisches Kopplungselement und die Franck-Condongewichtete Zustandsdichte aufgeteilt. Die Zustandsdichte besteht aus den Linienformfunktionen von Absorption und Emission. Die genannten Elemente werden anschließend gesondert diskutiert.

1.5.1. Fermische goldene Regel

Um den EET zu quantifizieren ist es nötig die Transferrate k_{DA} aufzustellen. Sie kann quantenmechanisch mithilfe der zeitabhängigen Störungstheorie erster Ordnung abgeleitet werden, bekannt als Fermische goldene Regel (FGR) [59, 60]:

$$k_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\alpha'\beta'} f(E_{D^*\beta}) f(E_{A,\alpha'}) \cdot |\langle \Psi_{A^*\beta'} \Psi_{D\alpha} | \hat{V} | \Psi_{D^*\beta} \Psi_{A\alpha'} \rangle|^2 \cdot \delta(E_{D^*\beta} + E_{A\alpha'} - E_{D\alpha} - E_{A^*\beta'}) \quad (1.11)$$

Die Übergangsrate ist proportional zum Betragsquadrat von $\langle \Psi_{A^*\beta'} \Psi_{D\alpha} | \hat{V} | \Psi_{D^*\beta} \Psi_{A\alpha'} \rangle$, dem Kopplungsmatrixelement von Anfangs- und Endzustand. Die δ -Funktion sorgt für die Energieerhaltung. $\Psi_{A\alpha'}$ ($\Psi_{D\alpha}$) ist die Gesamtwellenfunktion des Akzeptors (Donors) im elektronischen Grundzustand, wobei der Schwingungszustand α' (α) besetzt ist, mit der dazugehörigen Energie $E_{A\alpha'}$ ($E_{D\alpha}$). Entsprechend ist $\Psi_{A^*\beta'}$ ($\Psi_{D^*\beta}$) die Wellenfunktion im elektronisch angeregten Zustand. Im Übergangsmatrixelement sind die Wellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand als Produktansatz geschrieben. Die Goldene Regel in Gl. (1.11) stellt deshalb bereits eine spezielle Form dar, die nicht allgemein gültig ist. Das Kopplungselement hängt von dem Störoperator \hat{V} ab, der durch die Coulombwechselwirkung zwischen Donor- und Akzeptorzuständen gegeben ist. $f(E_{A\alpha'})$ ($f(E_{D^*\beta})$) ist der thermische Boltzmann-Besetzungsfaktor der Anfangszustände des Ak-

zeptors (Donors):

$$f(E_{A\alpha'}) = \frac{\exp(-E_{A\alpha'}/k_B T)}{\sum_{\beta'} \exp(-E_{A\beta'}/k_B T)} \quad (1.12)$$

Im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung kann die Kopplung zwischen den beiden Gesamtwellenfunktionen in einen Kern- und elektronischen Anteil separiert werden. In der Condon-Näherung ist die elektronische Kopplung unabhängig von den Kernkoordinaten [7]:

$$\langle \Psi_{A^*\beta'} \Psi_{D\alpha} | \hat{V} | \Psi_{D^*\beta} \Psi_{A\alpha'} \rangle = \underbrace{\langle \Psi_{A^*}^{\text{el}} \Psi_D^{\text{el}} | \hat{V} | \Psi_{D^*}^{\text{el}} \Psi_A^{\text{el}} \rangle}_{V_{DA}} \langle \chi_{D\alpha} | \chi_{D^*\beta} \rangle \langle \chi_{A^*\beta'} | \chi_{A\alpha'} \rangle \quad (1.13)$$

χ sind entsprechend obiger Nomenklatur die Kernwellenfunktionen und Ψ^{el} die rein elektronischen Wellenfunktionen. Dies liefert für die Gesamtrate:

$$\begin{aligned} k_{DA} &= \frac{2\pi}{\hbar} |V_{DA}|^2 \sum_{\alpha\beta} \sum_{\alpha'\beta'} f(E_{D^*,\beta}) f(E_{A,\alpha'}) |\langle \chi_{D\alpha} | \chi_{D^*\beta} \rangle|^2 |\langle \chi_{A^*\beta'} | \chi_{A\alpha'} \rangle|^2 \\ &\quad \cdot \delta(E_{D^*\beta} + E_{A\alpha'} - E_{D\alpha} - E_{A^*\beta'}) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |V_{DA}|^2 \cdot J \end{aligned} \quad (1.14)$$

Dabei ist V_{DA} das elektronische Kopplungselement, oder Transferintegral, welches im Folgenden auch nur als V abgekürzt wird. Die in (1.11) und (1.13) durchgeführte Separation der Gesamtwellenfunktionen in Donor- und Akzeptorzustände, impliziert bereits eine schwache Kopplung, sowohl der Kern- als auch der elektronischen Freiheitsgrade. Dies ist gegeben, sofern $V < \lambda/4$ ist [61]. Ist dies nicht erfüllt, kann (1.11) dennoch gültig sein. Es ist jedoch erforderlich, V um Korrekturterme zu ergänzen. Eine genauere Diskussion zur Berechnung von V erfolgt in Kapitel 1.5.3.

Die Überlappungsintegrale der Kernwellenfunktionen, $\langle \chi_{D,\alpha} | \chi_{D^*,\beta} \rangle$ und $\langle \chi_{A^*\beta'} | \chi_{A\alpha'} \rangle$, werden Franck-Condon-Faktoren (der Emission und Absorption) genannt. Sie sind ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Anfangs- in einen Endschwingungszustand des Systems während des Transferprozesses. Zusammengefasst werden letztere in der Franck-Condon-gewichteten (FC)-Zustandsdichte J .

Die Zustandsdichte J kann ebenfalls als spektrales Integral über die Linienformfunktionen der Absorption und Emission dargestellt werden. Dies kann verdeutlicht werden, indem die δ -Funktion in J zerlegt wird,

$$\delta(E_{D^*\beta} + E_{A\alpha'} - E_{D\alpha} - E_{A^*\beta'}) = \int \delta(E_{D^*\beta} - E_{D\alpha} - \hbar\omega) \cdot \delta(\hbar\omega + E_{A\alpha'} - E_{A^*\beta'}) d\omega, \quad (1.15)$$

und die Definitionen der Linienformfunktionen für Absorption und Fluoreszenz,

$$\sigma_a(\omega) = \sum_{\alpha'\beta'} f(E_{A,\alpha'}) |\langle \chi_{A^*\beta'} | \chi_{A\alpha'} \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_{A\alpha'} - E_{A^*\beta'}), \quad (1.16)$$

$$\sigma_f(\omega) = \sum_{\alpha\beta} f(E_{D^*,\beta}) |\langle \chi_{D\alpha} | \chi_{D^*\beta} \rangle|^2 \delta(E_{D^*\beta} - E_{D\alpha} - \hbar\omega) \quad (1.17)$$

in die Übergangsrate eingesetzt werden:

$$k_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{DA}|^2 \cdot \int \sigma_a(\omega) \sigma_f(\omega) d\omega \quad (1.18)$$

In den folgenden Kapiteln werden Näherungen zur Berechnung der FC-Zustandsdichte J vorgestellt. Als Referenz dient in dieser Arbeit das Brownsche Oszillatormodell [62]. Es ermöglicht die numerische Berechnung von $\sigma_a(\omega)$ und $\sigma_f(\omega)$ als Fouriertransformierte von $\sigma_a(t)$ und $\sigma_f(t)$ auf einem Gitter [63]. Die FC-Zustandsdichte, kurz J_B , kann daraus mittels numerischer Integration gemäß Gl. (1.18) berechnet werden¹. Die bereits angesprochenen Lageenergien bzw. deren Differenz zwischen Donor und Akzeptor fließen in diesem Modell als zusätzliche Verschiebung zwischen σ_a und σ_f ein. Das Integral über die Linienformfunktionen in (1.18) ähnelt dem spektralen Überlappungsintegral, wie es in der Förster-Theorie [38] vorkommt. Um die Unterschiede zwischen beiden Modellen zu erläutern erfolgt ein kurzer Exkurs über die Förster-Theorie.

Zwei Alternativen, um die FC-Zustandsdichte zu berechnen, sind die Marcus-Gleichung [43, 64] und das Jortner-Bixon-Modell [44, 65]. Beide liefern analytische Ausdrücke für die FC-Zustandsdichte, entsprechend als J_M und J_J abgekürzt, und hängen explizit von der Lageenergiedifferenz ab. Weiterhin fließen in diese analytischen Formeln die Reorganisationsenergie und ein effektiver Huang-Rhys-Faktor ein. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die drei Approximationen für die Zustandsdichte J zu vergleichen.

1.5.2. Spektrale Zustandsdichte

Spektrale Linienform der elektronischen Anregung

Der Transport von Frenkel-Exzitonen durch einen molekularen Festkörper wird in dieser Arbeit über den Formalismus des elektronischen Energietransfers beschrieben. Dadurch ist der Exzitonentransport, als Transfer der elektronischen Anregungsenergie, mit den Absorptions- und Emissionsspektren der betrachteten Moleküle verknüpft.

In den folgenden beiden Unterkapiteln wird schrittweise ein einfaches Modell zur Berechnung der Linienformfunktionen σ_a und σ_f für Absorption und Fluoreszenz (Emission) vorgestellt. Bestünden die Spektren nur aus diskreten Übergängen zwischen den Potentialflächen von elektronischem Grundzustand und angeregtem Zustand, so würde man diskrete Linienspektren erhalten. Die Verbreiterung dieser Linien wird erst durch die Kopplung der Übergänge an externe Schwingungsniveaus erhalten.

Die erste und einfachste Möglichkeit ist es, die Schwingungsniveaus in harmonischer Näherung zu beschreiben und für beide beteiligten elektronischen Zustände dieselben

¹Alternativ ist es möglich das Produkt $\sigma_a(t) \cdot \sigma_f(t)$ zu bilden und anschließend eine Fouriertransformation anzuwenden. In der vorliegenden Arbeit erwies sich diese Vorgehensweise jedoch als numerisch instabil.

Schwingungsmoden anzunehmen. Im zweiten Schritt, dem sogenannten Brownschen Oszillatormodell, werden diese internen Oszillatoren an zusätzliche, externe Oszillatoren gekoppelt. Die zugrunde liegende Theorie wird nicht eingehend hergeleitet, dazu sei vor allem auf Lit. 62 verwiesen, aus welcher die hier dargestellten Formeln entnommen sind.

Diskrete harmonische Oszillatoren und die Kopplung an ein äußeres Bad

Ein elektronischer Übergang ist normalerweise mit der Kopplung an interne Schwingungsmoden verbunden. Dies wird in Gl. (1.14) durch die Franck-Condon-Faktoren der Absorption und Emission repräsentiert. Dieselbe spektrale Information ist in Gl. (1.18) in den Linienformfunktionen σ_a , σ_f enthalten. In diesem Kapitel werden analytische Ausdrücke für diese Funktionen anhand von Modellsystemen angegeben.

Für den Absorptions- bzw. Emissionsprozess werden die Schwingungsprogressionen des Systems durch Potentialflächen für den Grundzustand g und den angeregten Zustand e beschrieben, mit dem gesamten Hamiltonoperator:

$$H_S = |g\rangle H_g \langle g| + |e\rangle H_e \langle e| \quad (1.19)$$

der aus den beiden harmonischen Potentialflächen:

$$H_g = \frac{1}{2} \sum_j \hbar \omega_j (p_j^2 + q_j^2) \quad (1.20)$$

$$H_e = \hbar \omega_{eg}^0 + \frac{1}{2} \sum_j \hbar \omega_j (p_j^2 + (q_j + d_j)^2) \quad (1.21)$$

besteht. Diese harmonischen Potentiale mit identischer Krümmung sind in jeder Mode um d_j gegeneinander verschoben. Die Minima sind um die adiabatische Anregungsenergie $\hbar \omega_{eg}^0$ separiert. Jedes ω_j repräsentiert eine spezifische Schwingungsmode des Grundzustands und des angeregten Zustands. Die Operatoren werden durch dimensionslose Koordinaten q_j , Impulse p_j und der Verschiebungen d_j zwischen den Potentialen der massengewichteten Normalkoordinaten Q_j ausgedrückt:

$$p_j = \sqrt{\frac{1}{\hbar \omega_j}} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial Q_j} \right), \quad q_j = \sqrt{\frac{\omega_j}{\hbar}} Q_j, \quad d_j = \sqrt{\frac{\omega_j}{\hbar}} (Q_{\text{eq},j}^* - Q_{\text{eq},j}^0) \quad (1.22)$$

Die innere Reorganisationsenergie einer Mode ist in diesem Modell gegeben durch $\lambda_j = \frac{1}{2} \hbar \omega_j d_j^2$ (Gl. (1.3)), der dimensionslose Huang-Rhys-Faktor lautet entsprechend $S_j = \frac{1}{2} d_j^2$ (Gl. (1.7)). Daran wird deutlich, dass S_j angibt, wie stark die Kernbewegung an den elektronischen Übergang koppelt. Die Reorganisationsenergie λ_j hängt genau wie S_j von der Verschiebung der Potentialflächen zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand ab. λ_j charakterisiert den Punkt auf der Potentialfläche, der bei einem vertikalen Übergang erreicht wird, in Abhängigkeit der Auslenkung $d_j \sim (Q_{\text{eq},j}^* - Q_{\text{eq},j}^0)$ (siehe auch Abb. 1.1).

Im nächsten Schritt wird das System an ein externes Bad aus harmonischen Oszillatoren gekoppelt. Der gesamte Hamiltonoperator lautet:

$$H = H_S + H_{SB} + H_B \quad (1.23)$$

Die Störung des Systems durch das externe Oszillatorbad ist gegeben durch:

$$H_{SB} + H_B = \sum_n \left[\frac{p_n^2}{2m_n} + \frac{m_n \omega_n^2}{2} \left(x_n - \sum_j \frac{c_{nj} q_j}{m_n \omega_n^2} \right)^2 \right] \quad (1.24)$$

mit der Kopplungsstärke c_{nj} der äußeren Moden ω_n an die internen Moden ω_j . Die lineare Kopplung an das externe Bad wird durch die Aufteilung in

$$H_B = \sum_n \left(\frac{p_n^2}{2m_n} + \frac{m_n \omega_n^2}{2} x_n^2 \right), \quad (1.25)$$

dem Hamiltonoperator des äußeren Bades, und

$$H_{SB} = - \sum_{nj} (c_{nj} x_n q_j + \mathcal{R}_{nj}), \quad (1.26)$$

dem Hamiltonoperator, der das System mit dem Bad koppelt, deutlich. In der letzten Gleichung sind die Normalkoordinaten q_j der diskreten Oszillatoren linear über c_{nj} an die externen Oszillatorkoordinaten x_n gekoppelt, das Restglied \mathcal{R}_{nj} hängt nur von den c_{nj} und q_j ab, nicht aber von x_n . Wichtig ist dabei, dass das äußere Bad prinzipiell aus einer unendlichen Zahl von Oszillatoren besteht.

Allgemeingültige Ausdrücke für die gesuchten Formfunktionen von Absorption und Emission lauten [59, 62]:

$$\sigma_a(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^\infty dt \exp [i(\omega - \omega_{eg})t - g(t)] \quad (1.27)$$

$$\sigma_f(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^\infty dt \exp [i(\omega - \omega_{eg} + 2\lambda)t - g^*(t)] \quad (1.28)$$

Diese sind äquivalente Darstellungen der bereits aufgeführten Formfunktionen in Gl. (1.16) und (1.17), welche explizit die Franck-Condon-Faktoren enthalten. Durch den Vergleich wird deutlich, dass die Linienformfunktion $g(t)$ alle Informationen über die Schwingungsprogressionen des Systems und deren Einfluss auf die Spektrallinie enthält. Vernachlässigt man $g(t)$, so handelt es sich bei Gl. (1.27) und (1.28) um die Fourierdarstellung zweier δ -Funktionen bei den Frequenzen $\omega_{eg}^0 \pm \lambda$. Diese korrespondieren direkt zu den Energiedifferenzen $\omega_{eg} = (E_{D^*\beta} - E_{D\alpha})/\hbar$ in Gl. (1.17). In Gl. (1.28) tritt die Stokesche Verschiebung 2λ in Form der inneren Reorganisationsenergie auf. Da im oben skizzierten harmonischen Bild $\lambda \equiv \lambda^0 = \lambda^*$ gilt, ist σ_f ein Spiegelbild zu σ_a um ω_{eg}^0 . Unterscheiden sich die Krümmungen der Potentiale von g und e , ist die Stokesche Verschiebung durch $\lambda^0 + \lambda^*$ gegeben.

Im folgenden Einschub wird erklärt, wie $g(t)$ allgemein bestimmt werden kann.

Einschub: Allgemeine Bestimmung der Linienformfunktion

Ausgangspunkt ist der Frequenzunterschied zwischen dem Grundzustand g und dem angeregten Zustand e :

$$\omega_{eg} = \omega_{eg}^0 + \frac{1}{2} \sum_j d_j^2 \omega_j \quad (1.29)$$

und insbesondere deren Energieverlaufsfunktion U :

$$U = H_e - H_g - \hbar \omega_{eg} = \hbar \sum_j \omega_j d_j q_j. \quad (1.30)$$

Die spektralen Informationen über das System werden allgemein aus der Antworttheorie abgeleitet [62]. Dazu wird die zeitliche Entwicklung der Funktion U bezogen auf den Grundzustand betrachtet:

$$U(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_g t\right) U \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_g t\right) \quad (1.31)$$

Die zeitliche Korrelationsfunktion oder auch Antwortfunktion $C(t)$ von U beschreibt, wie diese im Verlauf der Zeit noch mit den Anfangsbedingungen korreliert ist:

$$C(t) = \frac{1}{\hbar^2} \langle U(t) U(0) \rho_g \rangle \quad (1.32)$$

Sie besitzt die Eigenschaft $C(-t) = C^*(t)$ und lässt sich durch einen realen und imaginären Teil $C(t) = C'(t) + iC''(t)$ ausdrücken. Durch eine Fouriertransformation kann daraus die spektrale Dichte $\tilde{C}(\omega)$ im Frequenzbereich erhalten werden:

$$\tilde{C}(\omega) = \tilde{C}'(\omega) + \tilde{C}''(\omega) = 2\text{Re} \int_0^\infty dt \exp(i\omega t) C(t) \quad (1.33)$$

Die gesuchte Linienformfunktion $g(t)$ kann dann über folgende Relation:

$$g(t) = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty d\omega \frac{\tilde{C}(\omega)}{\omega^2} [\exp(-i\omega t) + i\omega t - 1] \quad (1.34)$$

erhalten werden.

Diskussion der speziellen Linienformfunktionen

Der analytische Ausdruck für $g(t)$ im Modell der diskreten harmonischen Oszillatoren, gegeben durch H_S in Gl. (1.19), lautet [62]:

$$g(t) = \sum_j S_j [(\coth(\beta \hbar \omega_j / 2)(1 - \cos(\omega_j t)) + i(\sin(\omega_j t) - \omega_j t))] \quad (1.35)$$

und kann direkt unter Kenntnis der Huang-Rhys-Faktoren S_j und der Eigenfrequenzen ω_j der einzelnen Moden berechnet werden. Es wird über alle diskreten Schwingungsmoden j summiert, der Faktor $\beta = (k_B T)^{-1}$ enthält die thermische Energie. Die Gestalt von (1.35) erzeugt jedoch keine Verbreiterung der Linienspektren, sondern nur diskrete, re-normalisierte Linien an den Positionen der Eigenfrequenzen und deren Obertöne. (1.35) ist damit eine direkte Darstellung der Franck-Condon-Faktoren, eine Wechselwirkung mit der Umgebung ist nicht enthalten.

Zwar ist in diesem Modell die Linienverbreiterung nicht berücksichtigt, durch die thermische Energie in β können jedoch Hotbands auftreten. Hotbands sind vibronische Übergänge aus thermisch angeregten Schwingungsniveaus. Ohne thermische Anregung wäre in einem Absorptionsprozess der 0-0-Übergang zwischen den Schwingungsgrundzuständen der elektronischen Zustände $|g\rangle$ und $|e\rangle$ stets der energetisch niedrigste. Die Hotbands treten dort deshalb rotverschoben zur 0-0-Bande auf, und können damit das spektrale Integral zwischen den Formfunktionen von Fluoreszenz und Absorption beeinflussen.

Um eine Verbreiterung der Linienspektren zu erreichen, ist es notwendig das System an das äußere Bad zu koppeln, und $g(t)$ für den Hamiltonoperator $H_S + H_{SB} + H_B$ in (1.23) zu bestimmen. Die spektrale Dichte für diesen Fall ist gegeben durch [62]:

$$\tilde{C}''(\omega) = 2\lambda_o \frac{\omega\Lambda}{\omega^2 + \Lambda^2} \quad (1.36)$$

mit der Modulationsfrequenz

$$\Lambda = \omega_j^2 / \gamma_j \quad (1.37)$$

und λ_o der bereits angesprochenen, äußeren Reorganisationsenergie. Bei dieser spektralen Dichte handelt es sich um den stark gedämpften Fall, in dem vorausgesetzt wurde, dass die Kopplungsstärke $\gamma_j \gg 2\omega_j$ erfüllt. Die Kopplungsstärke γ_j hängt von den c_{nj} und den Badfrequenzen ω_n ab, wird aber im Rahmen der Ohmschen Näherung als konstant betrachtet. In dieser Arbeit wurde nur eine konstante Modulationsfrequenz von $\Lambda = 1$ für die Wechselwirkung aller internen Moden mit dem äußeren Bad vorgegeben. Die spektrale Dichte (1.36) gibt an, wie viele äußere Moden im Frequenzintervall $[\omega, \omega + d\omega]$ liegen. Dadurch kommt noch einmal zum Ausdruck, dass die Umgebung prinzipiell durch unendlich viele Moden charakterisiert wird. Aus (1.36) wird folgende Linienformfunktion erhalten:

$$g(t) = g'(t) + ig''(t) \quad (1.38)$$

$$g''(t) = -\frac{\lambda_o}{\Lambda} [\exp(-\Lambda t) - \Lambda t - 1] \quad (1.39)$$

$$g'(t) = \frac{\lambda_o}{\Lambda} \cot(\hbar\beta\Lambda/2) [\exp(-\Lambda t) + \Lambda t - 1] + \frac{4\lambda_o\Lambda}{\hbar\beta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\nu_n t) + \nu_n t - 1}{\nu_n(\nu_n^2 - \Lambda^2)} \quad (1.40)$$

mit den Matsubara-Frequenzen $\nu_n = \frac{2\pi}{\hbar\beta}n$ der externen Badmoden. Für den gesamten Hamiltonoperator (1.23) setzt sich $g(t)$ als Summe aus Gl. (1.35) und den letzten drei Gleichungen zusammen. Die Linienverbreiterung kommt erst durch die Kopplung an das äußere Bad zustande, ausgedrückt durch Gl. (1.38)-(1.40). Die äußere Reorganisation λ_o und die Modulationsfrequenz Λ beeinflussen damit die Linienbreite. Zusammen mit den Gl. (1.27) und (1.28) können direkt die spektralen Formfunktionen mittels numerischer Fouriertransformation berechnet werden [63]. Dieses Modell wird in der Literatur auch als stark gedämpftes Brownsches Oszillatormodell bezeichnet. Die daraus erhaltene FC-Zustandsdichte wird fortan mit J_B abgekürzt.

Förster-Theorie

Die Vorhersage und theoretische Beschreibung des EET geht auf die Arbeiten von Förster zurück [38]. Er entwickelte in der Mitte des vergangenen Jahrhunderts eine Theorie, die den EET erklärte und quantifizierbar machte [38, 66]. Försters grundlegende Näherung bezog sich in erster Linie auf das elektronische Kopplungselement in Gleichung (1.14). Der Störoperator V für den elektronischen Austausch zwischen Donor und Akzeptor ist durch die Zweielektronen-Coulombwechselwirkung gegeben, worauf in Kapitel 1.5.3 eingegangen wird. Förster entwickelte das Coulombintegral in einer Taylor-Reihe und näherte diese durch den Dipol-Dipol-Term. Somit wird die Übergangsrate

$$k_{DA}^{dd} = \frac{2\pi}{\hbar} \left[\frac{|\vec{\mu}_D| \cdot |\vec{\mu}_A|}{\epsilon r^3} \Gamma(\theta_D, \theta_A) \right]^2 \cdot J \quad (1.41)$$

erhalten [66]. Dabei sind $\vec{\mu}_D$ und $\vec{\mu}_A$ die Übergangsdipolmomente des Donors und Akzeptors:

$$\vec{\mu}_D = \langle \Psi_D^{\text{el}} | \vec{r}_D | \Psi_{D^*}^{\text{el}} \rangle \quad (1.42)$$

$$\vec{\mu}_A = \langle \Psi_A^{\text{el}} | \vec{r}_A | \Psi_{A^*}^{\text{el}} \rangle \quad (1.43)$$

und Γ ist ein Orientierungsfaktor, der von den Winkeln zwischen den Übergangsdipolmomenten abhängt. Gleichung (1.41) ist nur für Punktdipole gültig.

Der Erfolg der Förster-Formel beruht auf der Verknüpfung zu experimentell zugänglichen Größen. Mit den Ausdrücken für den Absorptionskoeffizienten von A:

$$\epsilon_A(\omega) = \frac{4\pi^2\omega}{3a\hbar c} \sum_{\alpha'\beta'} f(E_{A\alpha'}) |\langle \chi_{A^*\beta'} | \vec{\mu}_A | \chi_{A\alpha'} \rangle|^2 \delta(\omega_{\beta',\alpha'}^A - \omega) \quad (1.44)$$

und dem normalisierten Emissionsspektrum von D:

$$F_D(\omega) = \frac{4\omega^3 b\tau_D}{3c^3} \sum_{\alpha\beta} f(E_{D^*\beta}) |\langle \chi_{D\alpha} | \vec{\mu}_D | \chi_{D^*\beta} \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{\alpha,\beta}^D) \quad (1.45)$$

sowie der Integraldarstellung der Deltafunktion ergibt sich letztendlich [66]:

$$k_{DA}^{dd} \propto \frac{\Gamma^2 \Phi_D}{\tau_D r^6} \int_0^\infty F_D(\nu) \epsilon_A(\nu) \nu^{-4} d\nu, \quad (1.46)$$

eine Gleichung, die nur noch von experimentell bestimmbareren Größen wie der Fluoreszenzausbeute des Donors Φ_D , dessen Lebensdauer τ_D , sowie dem normierten Donorfluoreszenzspektrum $F_D(\nu)$ und dem Akzeptorabsorptionsspektrum $\epsilon_A(\nu)$ abhängt. Diese sind als Funktion der mittleren Übergangsfrequenz ν ausgedrückt.

Die Förster-Formel ist für alle Dipol-erlaubten Übergänge anwendbar, also nur dem Singulett-Singulett-EET. Die Übergangsrates nimmt mit r^{-6} ab, dem Abstand zwischen den Chromophoren, bedingt durch die elektronische Kopplung. Die ursprüngliche Raten-gleichung (1.41) ist in Condon-Näherung notiert, da hier die Übergangsdipolmomente nicht mehr in den Franck-Condon-Faktoren enthalten sind. Die durch Förster bekannte Dipol-Dipol-Näherung bezieht sich demnach nur auf die Approximation der elektronischen Kopplung und wird nur in Gl. (1.41) deutlich. Die Übergangsdipolmomente werden zur Rückführung in die Spektren in Gl. (1.44)-(1.45) benutzt. Es können deshalb auch nicht-Condon-Effekte, wie z.B. Herzberg-Teller, enthalten sein [67, 68]. Die Formeln in (1.44)-(1.45) sind mit den spektralen Linienformfunktionen σ_a , σ_f in Gl. (1.16)-(1.17) verwandt, unterscheiden sich jedoch in der Frequenzabhängigkeit und den Vorfaktoren. Daran wird auch deutlich, dass das spektrale Überlappungsintegral der Förster-Formel in Gl. (1.46) sich von der integralen Darstellung der FC-Zustandsdichte in Gl. (1.18) unterscheidet.

Marcus-Gleichung

Im Falle höherer Temperaturen ist die thermische Aktivierungsenergie größer als die Energie einzelner Schwingungsquanten ($\hbar\omega_j \ll k_B T$). Die für den EET-Prozess relevanten internen und externen Schwingungsmoden werden in diesem Fall als klassisch behandelt. J aus Gl. (1.14) nimmt die Gestalt einer Arrheniusgleichung an. Eine Herleitung kann in Lit. 59 gefunden werden. Für die Transferrate ergibt sich damit eine stark vereinfachte Form, bekannt als semi-klassische Marcus-Gleichung [7, 43, 64, 69, 70]:

$$k_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V_{DA}|^2}{\sqrt{4\pi k_B T \lambda}} \cdot \exp\left(-\frac{(\Delta G_{DA} + \lambda)^2}{4k_B T \lambda}\right) = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{DA}|^2 \cdot J_M. \quad (1.47)$$

Die wichtigsten Parameter der Marcus-Formel sind: die bereits eingeführte elektronische Kopplung V_{DA} , sie wird gesondert in Kapitel 1.5.3 behandelt, die Reorganisationsenergie λ und die Lageenergie-differenz ΔG_{DA} . Die Gaußverbreiterung von J_M um λ kommt dabei durch die klassische Betrachtung der Schwingungsmoden und die thermische Boltzmann-Besetzung zustande. Wie bereits in Kapitel 1.2 geschildert, setzt sich die Reorganisationsenergie aus inneren Donor- und Akzeptorbeiträgen $\lambda_D^0 + \lambda_A^*$ sowie der äußeren Reorganisationsenergie zusammen.

Die ursprüngliche Formulierung von Gl. (1.47) wurde zur Beschreibung von Elektronentransfer (ET)-Prozessen zwischen Metallionen in wässriger Lösung aufgestellt. Die dort vorliegenden Bedingungen treffen nur bedingt auf den ET- oder EET-Prozess in amorphen, organischen Festkörpern zu. Für die Beschreibung des ET-Prozess ist die Marcus-Formel dennoch oft die Methode der Wahl, da sie einfach zu berechnende Parameter enthält und qualitativ die richtigen Raten vorhersagt [33,37]. Aus experimentellen Untersuchungen des EET-Prozesses ging hervor, dass die Marcus-Formel zur Beschreibung des Triplett-Transports in organischen Halbleitern adäquat ist [2,71]. Dies wird in der vorliegenden Arbeit aus quantenchemischer Sicht näher analysiert.

Jortner-Bixon-Gleichung

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellte Marcus-Theorie stellt eine starke Vereinfachung der Übergangsrates dar. Die involvierten Schwingungsmoden werden als klassische, harmonische Schwingungen behandelt. Jortner und Bixon untersuchten den Einfluss von Quanteneffekten auf die Übergangsrates. Die internen Schwingungsmoden werden in der Jortner-Bixon-Gleichung in Form einer einzelnen effektiven, quantenmechanischen Schwingungsmoden berücksichtigt, während die externen Schwingungsmoden analog zur Marcus-Theorie klassisch betrachtet werden [7]:

$$k_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V_{DA}|^2}{\sqrt{4\pi k_B T \lambda_o}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-S) \frac{S^n}{n!} \cdot \exp\left(-\frac{(\Delta G_{DA} + \lambda_o + n\hbar\omega)^2}{4k_B T \lambda_o}\right) \quad (1.48)$$

Die klassischen, äußeren Schwingungsmoden erklären das isolierte Auftreten der äußeren Reorganisationsenergie λ_o . Die internen Schwingungsmoden werden im effektiven Term $n\hbar\omega$ zusammengefasst [44]. Der bereits eingeführte Huang-Rhys-Faktor S stellt eine zentrale Größe zur Beschreibung der Schwingungsprogressionen dar. Der Zusammenhang zur allgemeinen Ratengleichung (1.18) wird deutlich, wenn die spektralen Linienformfunktionen, Gl. (1.16)-(1.17), durch Verwendung des Huang-Rhys-Faktors ausgedrückt werden [62]:

$$\sigma_a = \sum_{n=0}^{\infty} \underbrace{\exp(-S_A) \frac{(S_A)^n}{n!}}_{|\langle \chi_{A^*n} | \chi_{A0} \rangle|^2} \delta(\Delta\omega_a - n\omega_A) \quad (1.49)$$

$$\sigma_f = \sum_{n=0}^{\infty} \underbrace{\exp(-S_D) \frac{(S_D)^n}{n!}}_{|\langle \chi_{Dn} | \chi_{D^*0} \rangle|^2} \delta(\Delta\omega_f + n\omega_D) \quad (1.50)$$

Durch Einsetzen in (1.18) und Umformungen wird daraus (1.48) erhalten. Die Verbreiterung durch die Gaußfunktion um λ_o in Gleichung (1.48) ist bedingt durch die Einführung der klassischen, äußeren Schwingungsmoden. Dies ist analog in der Marcus-Gleichung (1.47) der Fall, wobei dort die gesamte Reorganisationsenergie λ auftritt, da sowohl interne als auch externe Schwingungsmoden klassisch behandelt werden.

Die Darstellung der Franck-Condon-Faktoren in den Gl. (1.49) und (1.50) als Poisson-Verteilung der Huang-Rhys-Faktoren, im Vergleich zu der allgemeinen Formel in Gl. (1.14) verdeutlicht die Voraussetzung für die Gültigkeit der Jortner-Bixon-Gleichung, dass im Anfangszustand jeweils nur der Schwingungsgrundzustand populiert ist. Es wird klar, dass der effektive Huang-Rhys-Faktor in Gl. (1.48) durch $S = S_A + S_D$ gegeben ist, und sich aus den Komponenten von Donor und Akzeptor zusammensetzt. Andererseits können die beiden Summen in den letzten zwei Gleichungen (1.49) und (1.50) nur zu einer einzelnen zusammengefasst werden, sofern die effektiven Frequenzen ω_D und ω_A von Donoremission und Akzeptorabsorption identisch bzw. ähnlich sind. Es ist in jedem Fall notwendig bei Verwendung von (1.48) eine mittlere Frequenz $\omega = \frac{1}{2}(\omega_D + \omega_A)$ zu benutzen.

1.5.3. Elektronische Kopplung

In diesem Abschnitt werden zwei Möglichkeiten zur Berechnung der elektronischen Kopplung dargestellt. Das einfachste Modell basiert auf der Kopplung zwischen den Übergangsdichten der Donor- und Akzeptorzustände, die in diesem Fall nur schwach miteinander wechselwirken. Stärkere Wechselwirkungen zwischen Donor- und Akzeptorwellenfunktion können störungstheoretisch anhand der Kopplung an *charge-transfer* (CT)-Zustände beschrieben werden. Diese Modelle werden mit der klassischen Förster- und Dexter-Theorie des Singulett- bzw. Triplett-EET in Verbindung gesetzt [38, 39]. Das CT-Modell basiert auf einer Idee von Harcourt und Scholes *et al.* aus dem Jahr 1994 [41]. Sie konnten zeigen, dass der Triplett-EET nicht hauptsächlich durch den Dexter-Austauschterm zustande kommt, sondern beträchtlich durch die Wechselwirkung mit CT-Konfigurationen vermittelt wird. Die Arbeit von Fujimoto [72] ist ebenfalls durch das CT-Modell von Harcourt *et al.* inspiriert. Die in diesem Abschnitt erhaltenen Ausdrücke zur Berechnung der effektiven elektronischen Kopplung werden in Anhang B anhand von Beispielrechnungen evaluiert. Dort findet auch ein Vergleich der Formeln die in Lit. 41, 72 und der vorliegenden Arbeit verwendet wurden statt.

Den dargestellten Modellen liegt die Annahme diabatischer Donor- und Akzeptorzustände zugrunde. Alternativ dazu können die supramolekularen, adiabatischen Eigenzustände mit Lokalisierungsverfahren in diabatische überführt werden, um die elektronische Kopplung zu extrahieren [73, 74]. Diese Idee zur Bestimmung der elektronischen Kopplung liegen ebenfalls dem *generalisierten Mulliken-Hush* (GMH)-Verfahren zugrunde [75, 76]. GMH inspirierte wiederum das *fragment excitation energy difference* (FED)-Modell [77–79]. Die Idee hinter GMH und FED ist eine Separation der Beiträge von Lageenergie und elektronischer Kopplung auf die Aufspaltung der Anregungsenergien. In Kapitel 3.1.3 wird anhand von Beispielrechnungen das CT-Modell mit dem FED-Modell verglichen. Krueger *et al.* benutzten die *Transition Density Cube* (TDC)-Methode, um elektronische Kopplungen in Lichtsammelkomplexen zu berechnen [80]. Diese Methode beschreibt die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung anhand des zwischenmolekularen Coulombintegrals und ähnelt damit der o.g. Kopplung zwischen Übergangsdichten.

Kopplung zwischen Übergangsdichten

Ausgangspunkt für die Beschreibung des Gesamtsystems ist die Wellenfunktion im Formalismus der Einfachanregungen (*configuration interaction with singles*, CIS) [81]. Donor und Akzeptor werden im Folgenden formal mit A und B unterschieden. Die entsprechende Gesamtwellenfunktion Ψ^{A^*B} bzw. Ψ^{AB^*} kennzeichnet diesbezüglich, dass entweder Molekül A oder Molekül B angeregt ist. Von Interesse ist nun das Übergangsmatrixelement zwischen den beiden Konfigurationen [73, 81]²:

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{AB^*} | \hat{H}_N | \Psi^{A^*B} \rangle &= \langle \Phi_0 | \hat{T}_{1,B}^\dagger \hat{H}_N \hat{T}_{1,A} | \Phi_0 \rangle \\ &\approx \sum_{ia \in A} \sum_{jb \in B} 2 t_{i,A}^a t_{j,B}^b [f_{ba} S_{ji} - f_{ji} S_{ba} + \langle ib || aj \rangle] \end{aligned} \quad (1.51)$$

Dabei ist Φ_0 die Hartree-Fock-Referenzdeterminante des Modelldimers im Grundzustand. Es wird die übliche Konvention benutzt, dass i, j, \dots besetzte, a, b, \dots virtuelle und p, q, \dots beliebige Molekülorbitale bezeichnen. Die t_i^a sind die Anregungskoeffizienten der CIS-Wellenfunktion, welche durch die Anregungsoperatoren \hat{T}_1 für ein gegebenes Subsystem erzeugt werden:

$$\hat{T}_1 | \Phi_0 \rangle = \sum_{ia} t_i^a \hat{a}^\dagger \hat{i} | \Phi_0 \rangle = \sum_{ia} t_i^a | \Phi_i^a \rangle \quad (1.52)$$

der Operator \hat{i} vernichtet dabei ein Elektron in Orbital i , während \hat{a}^\dagger ein Elektron in a erzeugt, um die angeregte Determinante Φ_i^a zu kreieren. Die f_{pq} stellen Fockmatrixelemente dar:

$$f_{pq} = h_{pq} + \sum_j \langle jq || jp \rangle \quad (1.53)$$

mit den antisymmetrisierten Zweielektronenintegralen $\langle jq || jp \rangle$, sowie dem Einelektronenmatrixelement h_{pq} der kinetischen Energie plus Kern-Elektron-Potential.

Die Anregungsoperatoren wirken dabei nur auf die Orbitale der Subsysteme, welche nicht orthogonal zueinander sein müssen. In Gl. (1.51) wurden Überlappungsterme höherer Ordnung vernachlässigt [41]. Sind die Subsysteme A und B weit separierte Chromophore, ist $S_{pq} \approx 0$, die Fockmatrixelemente entfallen damit in Gl. (1.51) und die Kopplung stellt näherungsweise eine reine Zweielektronenwechselwirkung dar.

Je nach Spin-Adaptierung der Wellenfunktion ergeben sich in Gl. (1.51) unterschiedliche Vorfaktoren für die antisymmetrisierten Zweielektronenintegrale $\langle ib || aj \rangle$:

$$\begin{aligned} \text{Singulett:} & \quad \langle ib || aj \rangle_S = 2 \langle ib || aj \rangle - \langle ib || ja \rangle \\ \text{Triplet:} & \quad \langle ib || aj \rangle_T = \quad \quad \quad - \langle ib || ja \rangle \end{aligned}$$

²Der normal-geordnete Hamiltonoperator lautet in einer nicht-orthogonalen Basis $\hat{H} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_{pq} f_{pq} \{ \hat{p}^\dagger \hat{q} \} + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \{ \hat{p}^\dagger \hat{q}^\dagger \hat{s} \hat{r} \} + \frac{1}{2} \sum_{pqr,s} f_{pr} S_{qs} \{ \hat{p}^\dagger \hat{q}^\dagger \hat{s} \hat{r} \} + \dots$, zur Berechnung der Kopplung wird $\hat{H}_N = \hat{H} - E_0$ definiert, wobei $E_0 = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$ ist.

Entwickelt man die Molekülorbitale $|p\rangle$ in einem Satz von atomzentrierten Basisfunktionen $|\mu\rangle$ gemäß $|p\rangle = \sum_{\mu} C_{\mu p}|\mu\rangle$, so gelangt man zu einer Basissatzdarstellung von Gl. (1.51):

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{AB*} | \hat{H}_N | \Psi^{A*B} \rangle &= \sum_{\mu\nu \in A} \sum_{\kappa\lambda \in B} \sum_{ia \in A} \sum_{jb \in B} 2 t_{i,A}^a C_{\mu i} C_{\nu a} t_{j,B}^b C_{\kappa j} C_{\lambda b} \\ &\quad \cdot [f_{\lambda\nu} S_{\kappa\mu} - f_{\kappa\mu} S_{\lambda\nu} + \langle \mu\lambda || \nu\kappa \rangle] \\ &= \sum_{\mu\nu \in A} \sum_{\kappa\lambda \in B} \gamma_{\mu\nu}^{AA*} \gamma_{\kappa\lambda}^{BB*} [f_{\lambda\nu} S_{\kappa\mu} - f_{\kappa\mu} S_{\lambda\nu} + \langle \mu\lambda || \nu\kappa \rangle] \end{aligned} \quad (1.54)$$

Hierbei wurden die Übergangsdichten γ der beiden Subsysteme eingeführt:

$$\gamma_{\mu\nu}^{AA*} = \sum_{ia \in A} \sqrt{2} t_{i,A}^a C_{\mu i} C_{\nu a} \quad (1.55)$$

$$\gamma_{\kappa\lambda}^{BB*} = \sum_{jb \in B} \sqrt{2} t_{j,B}^b C_{\kappa j} C_{\lambda b} \quad (1.56)$$

die mithilfe der Entwicklungskoeffizienten $C_{\mu i}$, $C_{\nu a}$ und den Anregungskoeffizienten t_i^a eine Anregung auf dem entsprechenden Fragment des Gesamtsystems erzeugen.

Da der elektronische Energietransfer einen Zweielektronenprozess darstellt, wird die gesuchte elektronische Kopplung V , die auch in den Transferraten der vorangegangenen Kapitel wiederzufinden ist, meist durch den Zweielektronenanteil der obigen Gleichung dargestellt, d.h. wie bereits angesprochen werden die Überlappungsterme gänzlich vernachlässigt:

$$\begin{aligned} V^{AB} &= \sum_{ia \in A} \sum_{jb \in B} 2 t_{i,A}^a t_{j,B}^b \langle ib || aj \rangle \\ &= \sum_{\mu\nu \in A} \sum_{\kappa\lambda \in B} \gamma_{\mu\nu}^{AA*} \gamma_{\kappa\lambda}^{BB*} \langle \mu\lambda || \nu\kappa \rangle \end{aligned} \quad (1.57)$$

Je größer der Abstand zwischen den beiden Fragmenten ist, desto kleiner werden die Überlappungsintegrale $S_{\mu\kappa}$ in der Atomorbitalbasis und desto besser ist die Näherung in Gl. (1.57). Die Näherung für das elektronische Kopplungselement in Gl. (1.57) wird fortan als *local excitation* (LE)-Kopplung bezeichnet, da sie als Kopplung zwischen zwei an den Subsystemen lokalisierten Anregungen verstanden werden kann. Diese Zweielektronennäherung ist die Grundlage der bereits angesprochenen Förster-Theorie. Förster entwickelte den Coulombterm in einer Taylorreihe bis zum dominierenden Dipol-Dipol-Term. Für den Singulett-EET wird für die elektronische Kopplung somit gemäß Gl. (1.41)

$$V_{\text{Förster}}^{AB} = \langle ib || aj \rangle \approx \frac{|\vec{\mu}_A| \cdot |\vec{\mu}_B|}{\epsilon r^3} \Gamma(\theta_A, \theta_B) \quad (1.58)$$

erhalten [38, 66]. Dieser zeigt die typische r^{-3} -Abhängigkeit.

In der Dexter-Theorie [39] hingegen wird ein Triplett-EET beschrieben, so dass der Coulombterm nach Adaptierung der Wellenfunktion entfällt. Dexter näherte den verbleibenden Austauschterm durch s-Orbitalfunktionen [66]

$$V_{\text{Dexter}}^{AB} = \langle ib|ja \rangle \approx \exp(-r/r_0), \quad (1.59)$$

so dass das Kopplungselement hauptsächlich von der Überlappung der Wellenfunktionen abhängt und exponentiell mit dem interchromophoren Abstand abklingt.

Kopplung an Charge-Transfer Zustände

Die Beschreibung der elektronischen Kopplung mit Übergangsdichten, die an die Zweielektronenterme koppeln, wie im vorangegangenen Abschnitt dargestellt, ist eine gute Näherung, sofern die beiden wechselwirkenden Moleküle weit separiert sind [66, 79]. Ist dies nicht mehr gegeben, so treten Überlappungseffekte zwischen Donor- und Akzeptorwellenfunktion auf. Im folgenden Abschnitt wird zunächst allgemein gezeigt, wie die von Harcourt und Scholes inspirierten [41, 58] CT-Konfigurationen in Form eines effektiven Kopplungselementes berücksichtigt werden können. Anschließend wird vorgestellt, wie die zusätzlich benötigten Kopplungsterme in dieser Arbeit approximiert wurden.

Formulierung der effektiven Kopplung

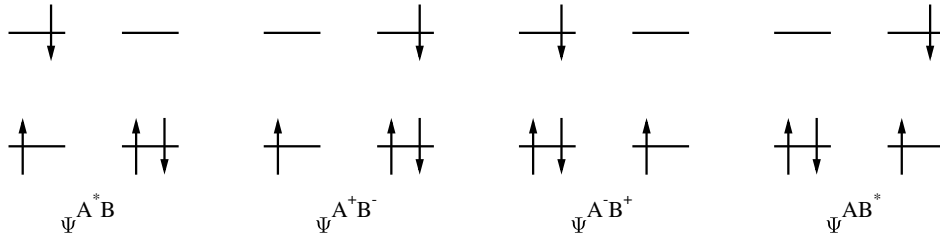


Abbildung 1.2.: Konfigurationen, die im Harcourt-Modell berücksichtigt werden. In der Skizze sind die Ausrichtungen der Spins willkürlich gewählt und haben keine physikalische Bedeutung.

Der Ausgangspunkt sind vier Wellenfunktionen, die in Abb. 1.2 illustriert sind. Sie bestehen aus zwei lokalisierten, angeregten Zuständen Ψ^{A^*B} , Ψ^{AB^*} , wie sie schon im vorangegangenen Abschnitt verwendet wurden und zwei ionisierten CT-Zuständen $\Psi^{A^+B^-}$, $\Psi^{A^-B^+}$. Diese stellen die Basis für eine *configuration interaction* (CI)-Entwicklung dar, deren Ziel es ist, eine effektive Kopplung zu formulieren, die die Wechselwirkung mit

CT-Konfigurationen erlaubt. Diese vier Zustände müssen nicht notwendigerweise orthogonal zueinander sein, d.h. es treten Überlappungsterme $S_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle$ auf, wobei i, j für jeweils eine der vier genannten Konfigurationen stehen. Es gilt $\Psi_1 = \Psi^{A^*B}$, $\Psi_2 = \Psi^{AB^*}$, $\Psi_3 = \Psi^{A^+B^-}$ und $\Psi_4 = \Psi^{A^-B^+}$. Allgemein lassen sich die Elemente $H_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H}_N | \Psi_j \rangle$ der Kopplungsmatrix \mathbf{H} formulieren. Diese beschreiben die Wechselwirkung der vier Konfigurationen miteinander. Es lässt sich somit direkt das allgemeine Eigenwertproblem der Kopplungsmatrix \mathbf{H} aufstellen [73]:

$$\begin{pmatrix} \omega_A & V^{AB} & \beta^{AB} & \alpha^{BA} \\ V^{AB} & \omega_B & \alpha^{AB} & \beta^{BA} \\ \beta^{AB} & \alpha^{AB} & \omega_{AB} & 0 \\ \alpha^{BA} & \beta^{BA} & 0 & \omega_{BA} \end{pmatrix} \mathbf{c}_i = \mathbf{S} \mathbf{c}_i \epsilon_i \quad (1.60)$$

Die \mathbf{c}_i stellen die Eigenvektoren zu den zugehörigen Eigenwerten ϵ_i dar.

ω_A bzw. ω_B stellen die Energien einer Anregung am entsprechenden Subsystem dar, während ω_{AB} und ω_{BA} die Energien von CT-Zuständen zwischen den Subsystemen sind. Die außerdiagonalen Elemente repräsentieren die Kopplungen zwischen diesen vier Zuständen. V^{AB} ist die bereits eingeführte Kopplung zwischen lokalisierten Anregungen, Gl. (1.57). β^{AB} und α^{AB} stellen die Kopplungen zwischen CT und lokalen Zuständen dar, die approximative Berechnung dieser Elemente wird am Ende des Kapitels diskutiert. Die direkte Wechselwirkung zwischen den CT-Zuständen wurde in der Kopplungsmatrix vernachlässigt.

Sind die außerdiagonalen Elemente der Überlappungsmatrix hinreichend klein, so kann diese vernachlässigt werden, und das Eigenwertproblem ist direkt lösbar. Anderenfalls kann eine Näherung angewandt werden, in der die Überlappungsmatrix \mathbf{S} in die diagonalen $\mathbf{1}$ und außerdiagonalen Elemente $\tilde{\mathbf{S}}$ aufgeteilt wird:

$$\epsilon_i \mathbf{S} = \epsilon_i (\mathbf{1} + \tilde{\mathbf{S}}) \approx \epsilon_i \mathbf{1} + \epsilon_0 \tilde{\mathbf{S}}$$

ϵ_0 ist ein approximierter Wert für den exakten Eigenwert. Mit Gl. (1.60) erhält man daraus:

$$\begin{aligned} (\mathbf{H} - \epsilon_0 \tilde{\mathbf{S}}) \mathbf{c}_i &= \mathbf{c}_i \epsilon_i \\ \tilde{\mathbf{H}} \mathbf{c}_i &= \mathbf{c}_i \epsilon_i \end{aligned} \quad (1.61)$$

was, in Blockelemente zerlegt, folgendermaßen umgeschrieben werden kann:

$$\left[\begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{H}}_{LE} & \tilde{\mathbf{H}}_{LE/CT}^\top \\ \tilde{\mathbf{H}}_{LE/CT} & \tilde{\mathbf{H}}_{CT} \end{pmatrix} - \epsilon \mathbf{1} \right] \begin{pmatrix} \mathbf{c}_{LE} \\ \mathbf{c}_{CT} \end{pmatrix} = \mathbf{0} \quad (1.62)$$

Die Untermatrix $\tilde{\mathbf{H}}_{CT}$ ist bereits diagonal und damit leicht invertierbar, es folgt somit für die Koeffizienten:

$$\mathbf{c}_{CT} = - \left(\tilde{\mathbf{H}}_{CT} - \epsilon \mathbf{1} \right)^{-1} \tilde{\mathbf{H}}_{LE/CT} \mathbf{c}_{LE} \quad (1.63)$$

und daraus

$$\left[\left(\tilde{\mathbf{H}}_{\text{LE}} - \epsilon \mathbf{1} \right) - \tilde{\mathbf{H}}_{\text{LE/CT}}^{\top} \left(\tilde{\mathbf{H}}_{\text{CT}} - \epsilon \mathbf{1} \right)^{-1} \tilde{\mathbf{H}}_{\text{LE/CT}} \right] \mathbf{c}_{\text{LE}} = \mathbf{0} \quad (1.64)$$

Schreibt man die Matrizen aus, liefert dies:

$$\left[\begin{pmatrix} \omega_{\text{A}} - \epsilon & V^{\text{BA}} \\ V^{\text{AB}} & \omega_{\text{B}} - \epsilon \end{pmatrix} \right. \quad (1.65)$$

$$\left. - \begin{pmatrix} \beta^{\text{AB}} & \alpha^{\text{BA}} \\ \alpha^{\text{AB}} & \beta^{\text{BA}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (\omega_{\text{AB}} - \epsilon)^{-1} & 0 \\ 0 & (\omega_{\text{BA}} - \epsilon)^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta^{\text{AB}} & \alpha^{\text{AB}} \\ \alpha^{\text{BA}} & \beta^{\text{BA}} \end{pmatrix} \right] \mathbf{c}_{\text{LE}} = \mathbf{0} \quad (1.66)$$

Nach Ausführen der Matrixmultiplikationen gelangt man zu dem gesuchten Ausdruck, denn auf den außerdiagonalen Elementen steht gerade die effektive Kopplung:

$$V_{\text{eff}} = V^{\text{AB}} - \frac{\alpha^{\text{AB}} \beta^{\text{AB}}}{\omega_{\text{AB}} - \epsilon} - \frac{\alpha^{\text{BA}} \beta^{\text{BA}}}{\omega_{\text{BA}} - \epsilon} \quad (1.67)$$

Dieser Ausdruck ist völlig analog zu dem von Harcourt und Scholes verwendeten [41]. Er setzt sich zusammen aus der Kopplung zwischen zwei lokalisierten Zuständen V^{AB} , Gl. (1.57), und zwei Termen, die die Wechselwirkung mit CT-Zuständen beschreiben. Der erste stellt die Kopplung an den CT-Übergang $\text{A} \rightarrow \text{B}$ mit der Energie ω_{AB} , der zweite ist analog dazu in umgekehrter Richtung $\text{B} \rightarrow \text{A}$ mit der Energie ω_{BA} . Im Fall eines symmetrischen Systems, in dem A und B chemisch äquivalent sind, können die beiden identischen Terme zusammengefasst werden. In guter Näherung kann man $\epsilon = \frac{\omega_{\text{A}} + \omega_{\text{B}}}{2}$ zur Berechnung von V_{eff} verwenden.

Berechnung der Komponenten der effektiven Kopplung

Abschließend soll noch diskutiert werden, wie man die Elektron- und Lochtransferintegrale α und β berechnet. In Analogie zu der in Gl. (1.54) verwendeten Übergangsdichte, Gl. (1.55) und (1.56), können CT-Dichten konstruiert werden. Werden die angeregten Zustände der Subsysteme von einem Grenzorbitalübergang (HOMO \rightarrow LUMO, *highest occupied molecular orbital* \rightarrow *lowest unoccupied molecular orbital*) dominiert, ist es sinnvoll, die CT-Dichte derart zu konstruieren, dass ein Elektron vom HOMO an Fragment A, i^{A} , in das LUMO an B, a^{B} , übertragen wird. Dazu wird die entsprechende Amplitude $t_i^{\text{a}} = 1$ gesetzt, alle verbleibenden null, und damit:

$$\gamma_{\mu\nu}^{\text{A}^+\text{B}^-} = \sqrt{2} C_{\mu i}^{\text{A}} C_{\nu a}^{\text{B}} \quad (1.68)$$

und für den entsprechenden Rücktransfer:

$$\gamma_{\mu\nu}^{\text{A}^-\text{B}^+} = \sqrt{2} C_{\mu a}^{\text{A}} C_{\nu i}^{\text{B}} \quad (1.69)$$

Angemerkt sei an dieser Stelle, dass Fujimoto die t_i^a stattdessen einer supramolekularen CI-Rechnung entnimmt [72]. Der Rechenaufwand wird dadurch erhöht und ein Nachteil ist, dass die CT-Dichte nicht mehr korrekt normiert ist, da jeweils nur das dominante t_i^a verwendet wird. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb $(t_i^a)^2 \approx 1$ für das entsprechende Grenzorbitalpaar gesetzt, um die Normierung der CT-Dichte wieder herzustellen. Durch Substitution der Übergangsdichten in Gl. (1.54) ergibt sich für die Kopplung des CT-Übergangs A→B mit der Anregung an B:

$$\alpha^{AB} = \langle \Psi^{AB*} | \hat{H}_N | \Psi^{A+B^-} \rangle = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \kappa \lambda \in B} \gamma_{\mu\nu}^{A+B^-} \gamma_{\kappa\lambda}^{BB*} [f_{\lambda\nu} S_{\kappa\mu} - f_{\kappa\mu} S_{\lambda\nu} + \langle \mu\lambda | | \nu\kappa \rangle] \quad (1.70)$$

und die Kopplung desselben CT-Übergangs an eine Anregung an A:

$$\beta^{AB} = \langle \Psi^{A*B} | \hat{H}_N | \Psi^{A+B^-} \rangle = \sum_{\mu\kappa\lambda \in A} \sum_{\nu \in B} \gamma_{\mu\nu}^{A+B^-} \gamma_{\kappa\lambda}^{AA*} [f_{\lambda\nu} S_{\kappa\mu} - f_{\kappa\mu} S_{\lambda\nu} + \langle \mu\lambda | | \nu\kappa \rangle] \quad (1.71)$$

Oft werden die LE-Zustände tatsächlich von einem Übergang eines Orbitalpaars dominiert. Die hier geschilderte Beschreibung entspricht dann sogar exakt der in Abb. 1.2 dargestellten Grenzorbitalsituation.

Die Kopplungselemente α^{AB} und β^{AB} beschreiben einen Einelektronenprozess. Dies legt nahe, die Zweielektronenterme in den Gleichungen (1.70) und (1.71) zu vernachlässigen. Wird zusätzlich der überlappungsabhängige Term S^{AB} zwischen den Fragmenten vernachlässigt, so ergibt sich die Näherung:

$$\alpha^{AB} \approx \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \kappa \lambda \in B} -\gamma_{\mu\nu}^{A+B^-} \gamma_{\kappa\lambda}^{BB*} f_{\kappa\mu} S_{\lambda\nu} = -f_{ij}^{BA} S_{aa}^{BB} = -f_{ij}^{BA} \quad (1.72)$$

$$\beta^{AB} \approx \sum_{\mu\kappa\lambda \in A} \sum_{\nu \in B} \gamma_{\mu\nu}^{A+B^-} \gamma_{\kappa\lambda}^{AA*} f_{\lambda\nu} S_{\kappa\mu} = f_{ab}^{AB} S_{ii}^{AA} = f_{ab}^{AB} \quad (1.73)$$

Im zweiten Schritt der letzten beiden Gleichungen wurden die LE-Übergangsdichten ebenfalls durch Grenzorbitalübergänge vereinfacht:

$$\gamma_{\kappa\lambda}^{BB*} \approx \sqrt{2} C_{\kappa i}^B C_{\lambda a}^B \quad (1.74)$$

$$\gamma_{\kappa\lambda}^{AA*} \approx \sqrt{2} C_{\kappa i}^A C_{\lambda a}^A \quad (1.75)$$

Durch diese Rücktransformation und Reduktion erschließen sich die auftretenden Molekülorbitalindizes in den Gl. (1.72) und (1.73).

Die beiden Kopplungsparameter ergeben sich demnach direkt aus den Fockmatrixelementen zwischen den besetzten bzw. virtuellen Grenzorbitalen der beiden Fragmente A und B. Wichtig ist es, festzuhalten, dass diese Fockmatrixelemente Kern-Elektron- sowie Coulomb-Wechselwirkungsterme *zwischen* beiden Subsystemen enthalten. Die Gleichungen (1.72) und (1.73) stellen die Form dar, die in dieser Arbeit benutzt wurde, um die

effektive Kopplung gemäß Gl. (1.67) zu berechnen. Durch diese Näherung erhalten die Matrixelemente zusätzlich eine Permutationssymmetrie, $\alpha^{AB} = \alpha^{BA}$ und $\beta^{AB} = \beta^{BA}$, was die Berechnung von V_{eff} vereinfacht.

Zur Vervollständigung der effektiven Kopplung, Gl. (1.67), fehlen noch die CT-Energien ω^{AB} und ω^{BA} :

$$\begin{aligned}
 \omega^{AB} &= \langle \Psi^{A+B^-} | \hat{H}_N | \Psi^{A+B^-} \rangle \\
 &= \sum_{\mu\kappa \in A} \sum_{\nu\lambda \in B} \gamma_{\mu\nu}^{A+B^-} \gamma_{\kappa\lambda}^{A+B^-} [f_{\lambda\nu} S_{\kappa\mu} - f_{\kappa\mu} S_{\lambda\nu} + \langle \mu\lambda | | \nu\kappa \rangle] \\
 &= 2 [f_{aa}^{BB} S_{ii}^{AA} - f_{ii}^{AA} S_{aa}^{BB} + \langle i^A a^B | | a^B i^A \rangle] \\
 &= 2 [\epsilon_a^B - \epsilon_i^A + 2 \langle i^A a^B | a^B i^A \rangle - \langle i^A a^B | i^A a^B \rangle]
 \end{aligned} \tag{1.76}$$

Die Definition von ω^{BA} ist analog dazu. Sind die beiden Fragmente weit voneinander entfernt, strebt der Coulombterm gegen null, da das Integral über ein Elektron in den Orbitalen $i^A a^B$ verschwindet. Für einen Triplett-CT entfällt er sogar direkt nach der Spinsummation. Es wird deutlich, dass die eigentliche Coulombwechselwirkung eines CT-Zustandes durch den Austauschterm in Gl. (1.76) zustande kommt. Denn dieser enthält die Wechselwirkung zwischen den Ladungsdichten $i^A i^A$ und $a^B a^B$ der beiden Elektronen. Für die effektive Kopplung, Gl. (1.67), ergibt sich mit den Gleichungen (1.72), (1.73) und (1.76) sowie der mittleren, lokalen Anregungsenergie $\tilde{\omega} = \frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B)$ anstelle ϵ :

$$V_{\text{eff}} = V^{AB} + \frac{f_{ij}^{AB} f_{ab}^{AB}}{\omega_{AB} - \tilde{\omega}} + \frac{f_{ij}^{AB} f_{ab}^{AB}}{\omega_{BA} - \tilde{\omega}} \tag{1.77}$$

Gleichung (1.77) wurde in der vorliegenden Arbeit durchgängig benutzt, um die effektive Kopplung zu berechnen.

2. Beschreibung des Exzitonentransports

Im vorangegangenen Kapitel wurden die allgemeinen Eigenschaften von Frenkel-Exzitonen in molekularen Festkörpern diskutiert. Für diese Arbeit ist besonders der elektronische Energietransfer (EET) relevant, da dieser die Grundlage für den Transport der Exzitonen durch einen Festkörper bildet. Ein inkohärenter EET-Schritt hängt nur vom gegenwärtigen Zustand des Systems ab, nicht aber davon, wie das System in diesen Zustand gelangt ist. Damit ist ein einzelner EET-Schritt gedächtnislos und lässt sich als Markov-Prozess beschreiben [82]. Der Transport der Exzitonen durch einen Halbleiter lässt sich als eine Verkettung mehrerer EET-Schritte beschreiben und erfüllt somit die Eigenschaften einer Markov-Kette. Die Übergangsraten können durch die Fermische goldene Regel beschrieben werden [82], wie bereits im vorherigen Kapitel geschildert wurde.

Der Exzitonentransport als stochastischer Prozess, lässt sich durch eine Master-Gleichung beschreiben. In diesem Kapitel wird der Zusammenhang zwischen der Master- und der Diffusionsgleichung gezeigt, und darauf aufbauend, die notwendigen Observablen eingeführt, die zur Charakterisierung des Exzitonentransports erforderlich sind. Die wichtigste Transportgröße stellt die zeitlich aufgelöste, mittlere Varianz der Verschiebung des Exzitons dar. Aus ihr kann der zeitabhängige Diffusionskoeffizient berechnet werden, der zur Charakterisierung des Transportverhaltens von Bedeutung ist. Da der Transport nicht zwangsläufig den klassischen, normalen Diffusionsgesetzen gehorchen muss, werden anschließend Spezialfälle der anomalen Diffusion diskutiert. Die dort zusammengefassten Regeln, tragen zum besseren Verständnis des Ergebnisteils bei. Die Exzitonen-Diffusion wurde in dieser Arbeit mit dem kinetischen Monte-Carlo (KMC)-Verfahren simuliert. Dieses Verfahren stellt eine numerische Lösung der Master-Gleichung dar. Am Ende dieses Kapitels wird ein KMC-Algorithmus vorgestellt, der in dieser Arbeit implementiert wurde, um die relevanten Transportgrößen zu bestimmen. In einem Flußschema sind alle wichtigen Schritte zur Durchführung einer Simulation eingetragen. Dieses bildet zusammen mit der Diskussion, wie in Experimenten Diffusionseigenschaften von Exzitonen bestimmt werden, den Abschluss dieses Kapitels.

2.1. Pauli Master-Gleichung

Die zeitliche Entwicklung der Exzitonen-Dynamik wird anhand der eingeführten Übergangsraten k_{ij} durch die von Wolfgang Pauli im Jahr 1928 erstmals aufgestellte Master-Gleichung [59] beschrieben:

$$\frac{\partial}{\partial t} p_i = \sum_j (p_j k_{ji} - p_i k_{ij}) \quad (2.1)$$

Die Master-Gleichung beschreibt die Propagation des Systems über lange Zeitperioden unter der Voraussetzung, dass ein Markov-Prozess vorliegt. Es findet eine Zeitskalentrennung statt, ein einzelner Übergang beschrieben durch die Rate k_{ij} läuft schneller ab, als die gesamte zeitliche Entwicklung des Systems, beschrieben durch $\frac{\partial}{\partial t} p_i$. Die Übergangsraten sind auf einer mikroskopischen Zeitskala einzuordnen, während die Entwicklung des Systems einer mesoskopischen Zeitskala folgt. Die Master-Gleichung ist linear in den zeitabhängigen Besetzungswahrscheinlichkeiten p_i und diese bestimmen die mesoskopischen Eigenschaften des Systems. Sie beschreibt den Gewinn und Verlust der Population der Zustände i .

Befindet sich das System in einem stationären Zustand so gilt $\frac{\partial}{\partial t} p_i = 0$ und es folgt direkt aus Gl. 2.1 die stationäre Gleichgewichtsbedingung:

$$\sum_j p_j^{\text{eq}} k_{ji} = \sum_j p_i^{\text{eq}} k_{ij} \quad (2.2)$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeiten gehen dabei gemäß $p_i(t \rightarrow \infty) \equiv p_i^{\text{eq}}$ in die Gleichgewichtspopulationen über, welche zeitlich konstant sind.

Eine notwendige Bedingung für das Vorliegen eines *ergodischen* Systems ist, dass es geschlossen, isoliert, endlich und diskret ist. *Ergodische* Systeme sind dadurch charakterisiert, dass es prinzipiell möglich ist jeden Zustand im Zustands- bzw. Phasenraum zu erreichen. Für derartige Systeme gilt zudem die *detailed balance* Beziehung:

$$k_{ij} p_j^{\text{eq}} = k_{ji} p_i^{\text{eq}} \quad (2.3)$$

Für alle möglichen Zustände besagt diese, dass zwei Zustände paarweise miteinander im Gleichgewicht stehen. In *ergodischen* Systemen liefern Zeit- und Ensemblemittel einer Observable identische Resultate [83]. Eine fundamentale Eigenschaft der Master-Gleichung diskreter, endlicher Systeme ist es, dass im Langzeitlimit, unabhängig von den Anfangsbedingungen $p_i(t_0) \forall i$, stets eine stationäre Lösung gemäß Gl. (2.2) mit den Gleichgewichtspopulationen $p_i^{\text{eq}} \forall i$ gefunden wird [82].

Die Master-Gleichung kann mit Hilfe der linearen Algebra sehr effizient gelöst werden [82], insbesondere wenn niedrige Exzitonenkonzentrationen vorliegen. Dies ist vor allem dann erfüllt wenn, wie in dieser Arbeit durchgehend, nur ein einzelnes Exziton durch ein amorphes Material propagiert wird. Ein Zustand i ist direkt mit einem Molekül als Träger

eines Exzitons verknüpft. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten p_i und Transferraten k_{ij} verknüpfen somit direkt die Moleküle i und j als Exzitonenträger miteinander.

Ist die energetische Unordnung in einem organischen Material groß, können die Raten um mehrere Größenordnungen auseinander liegen, was dazu führt, dass der Zustandsraum nur langsam durchlaufen wird. Im Fall kleiner Unordnungen, sind die $k_{ij} \approx k_{ji}$ und bereits nach kurzen Zeiten können stationäre Zustände erreicht werden.

Im allgemeineren Fall von mehreren Exzitonen pro Simulationsbox, müssen Wechselwirkungen in Gl. (2.1) einfließen, die die Blockierung einzelner Moleküle, die bereits ein Exziton tragen, mitberücksichtigt werden. Ein Zustand i des Gesamtsystems ist dann nicht mehr direkt mit einem einzelnen, angeregten Molekül des Materials verknüpft, sondern mit den verschiedenen Besetzungszahlen aller Moleküle. Gleichung (2.1) wird dadurch nicht-linear und erfordert komplexere Lösungsansätze. Möchte man nicht nur Exzitonen, sondern auch Wechselwirkungen mit Ladungsträgern und Rekombinationsprozesse in organischen Halbleiter berücksichtigen, so wird die einfache Verknüpfung zwischen Zustand und Besetzungszahl eines Moleküls praktisch unmöglich. Aber selbst im Fall eines einzelnen Exzitons pro Simulationsbox mit hoher energetischer Unordnung weisen die Algorithmen zur Lösung der Master-Gleichung schnell Konvergenzprobleme und Instabilitäten auf. Eine Alternative, welche die oben genannten Probleme umgeht, stellt das kinetische Monte-Carlo (KMC)-Verfahren dar. Dieser numerische Lösungsalgorithmus erfüllt das Prinzip der Ergodizität, indem eine Markov-Kette konstruiert wird, die die exakte Dynamik des Systems reproduziert. Das KMC-Verfahren wird in Abschnitt 2.4 näher erläutert.

2.2. Normale Diffusion

Bereits Anfang des 19. Jahrhunderts beobachtete der Biologe Robert Brown unter dem Mikroskop, wie sich Pollen in einer wässrigen Lösung ohne äußeres Zutun, zufällig und ungeordnet bewegten. Diese Art der Diffusion wird auch Brownsche Molekularbewegung bezeichnet [83]. Eine vereinfachte mathematische Beschreibung dieser Bewegung ist folgende. Betrachtet man ein Teilchen in einer Dimension am Ort x , das sich mit der Wahrscheinlichkeit $k\delta t$ bzw. $k'\delta t$ um die Verschiebung $\pm\Delta$ fortbewegt, kann die Master-Gleichung nach (2.1) explizit aufgestellt werden [84]:

$$\frac{\partial}{\partial t}p(x, t) = kp(x + \Delta, t) + k'p(x - \Delta, t) - (k + k')p(x, t) \quad (2.4)$$

Nimmt man an, dass $k = k'$ gilt, so kann geschrieben werden:

$$\frac{\partial}{\partial t}p(x, t) = k\Delta^2 \left[\frac{p(x + \Delta, t) + p(x - \Delta, t) - 2p(x, t)}{\Delta^2} \right] \quad (2.5)$$

Die Klammer in obiger Gleichung ist im Grenzwert $\Delta \rightarrow 0$ die zweite Ableitung von $p(x, t)$ nach dem Ort und es folgt:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x, t) \quad (2.6)$$

mit $D = k\Delta^2$ als Konstante. Gl. (2.6) stellt die klassische Diffusionsgleichung in einer Dimension dar. Interessant ist dabei die direkte Verbindung zur Master-Gleichung. Jedes physikalische Problem, das durch eine Master-Gleichung beschrieben wird, kann prinzipiell in eine Diffusionsgleichung überführt werden. Durch Lösung der Master-Gleichung, entweder analytisch oder numerisch mit einem KMC-Algorithmus, findet man gleichzeitig eine Lösung der Diffusionsgleichung.

Die allgemeine Form der Diffusionsgleichung lautet [82, 83, 85]:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\vec{r}, t) = D \nabla^2 p(\vec{r}, t) \quad (2.7)$$

Sie verknüpft die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeit $p(\vec{r}, t)$, dass sich ein Partikel zur Zeit t am Ort \vec{r} befindet, mit der zweiten räumlichen Ableitung derselben über den Diffusionskoeffizienten D . Die Diffusion beschreibt dabei die Bewegung eines Partikel oder auch Quasipartikels, wie hier Exzitonen, durch ein Medium ohne den Einfluss eines äußeren Kraftfeldes. Unter der Anfangsbedingung, dass das Teilchen zum Zeitpunkt $t = 0$ an einem bestimmten Ort \vec{r}_0 lokalisiert ist

$$p(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0), \quad (2.8)$$

beschrieben durch die Diracsche Deltafunktion δ , lautet die Lösung:

$$p(\vec{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{d/2}} \exp\left(-\frac{(\vec{r} - \vec{r}_0)^2}{4Dt}\right), \quad (2.9)$$

mit der räumlichen Dimension $d = 3$. Lösungen, die dieser Form genügen, fallen in die Kategorie der normalen Diffusion, wie auch die o.g. Brownsche Molekularbewegung [83]. Die Lösung entspricht einer Gaußverteilung um den Ort \vec{r}_0 , deren Varianz mit der Zeit zunimmt, d.h. die sog. Diffusionsfront wird breiter und flacher.

Wichtiger als die eigentliche Lösung von (2.7) ist deren erstes und zweites Moment:

$$\langle r(t) \rangle = \int d\vec{r} \quad \vec{r} p(\vec{r}, t) = \vec{r}_0 \quad (2.10)$$

$$\langle r^2(t) \rangle = \int d\vec{r} \quad r^2 p(\vec{r}, t) = r_0^2 + 2dDt \quad (2.11)$$

Anhand der letzten Beziehung wird deutlich, dass das mittlere Verschiebungsquadrat linear mit der Zeit t zunimmt. Kombiniert man Gl. (2.10) mit (2.11) so erhält man für die Varianz Δr des Ortes:

$$\Delta r = \langle r^2(t) \rangle - \langle r(t) \rangle^2 = 2dDt \quad (2.12)$$

Das heißt auch die Varianz nimmt linear mit der Zeit zu. Systeme, die dieses charakteristische Verhalten zeigen, bezeichnet man als normal diffusiv [86]. Ist die Umgebung anisotrop, können Abweichungen vom normalen Verhalten auftreten. Durch Auftragung der Varianz gemäß Gl. (2.12) gegen t kann D extrahiert werden. Die Konvergenz der Simulation ist erreicht, sofern der zeitabhängige Diffusionskoeffizient

$$D(t) = \Delta r / 2dt \tag{2.13}$$

sich nicht mehr ändert und gegen einen konstanten Grenzwert D , die Diffusionskonstante, strebt.

Verallgemeinert man die eingangs geschilderte Bewegung im isotropen Medium mit symmetrische Übergangsraten zwischen nächsten Nachbarn, ist zu erwarten das $D \sim \langle r^2 \rangle \langle k \rangle$ gilt [87]. Dabei sind $\langle r^2 \rangle$ und $\langle k \rangle$ als mittlere quadratische Sprunglänge und mittlere Übergangsrate zu interpretieren. Im Mittel würde man erwarten, dass sich das Partikel nicht fortbewegt, da die Übergänge in alle Richtungen gleichwahrscheinlich sind, d.h. $\langle r \rangle = 0$. Tatsächlich konnte für eine Zufallsbewegung auf einem periodischen Gitter, die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen mindestens einmal wieder an seinen Ursprungsort zurückkehrt, analytisch berechnet werden. Sie hängt von der Dimension des Gitters ab. Für ein ein- und zweidimensionales Gitter kehrt das Teilchen in jedem Fall wieder zum Ursprung zurück [84,86]. Auf einem dreidimensionalen kubisch primitiven Gitter beträgt die Rückkehrwahrscheinlichkeit 34 % [86], und wird für höhere Dimensionen geringer (in vier Dimensionen beträgt sie nur noch 20 %) [84]. Ähnliche Erkenntnisse konnten auch für kubisch innen- und flächenzentrierte Gitter gewonnen werden (28.2 % bzw. 25.6 %) [84]. Da die in dieser Arbeit untersuchten dreidimensionalen Morphologien räumlich ungeordnet sind, kann gefolgert werden, dass auch hier die Rückkehrwahrscheinlichkeit zum Ausgangspunkt sehr gering sein wird. Je nach Übergangsraten-Approximation und Typ des Exzitons kann erwartet werden, dass $\langle r \rangle \neq 0$ sein wird, da z.B. der Singulett- im Vergleich zum Triplett-Transport auch entferntere Sprünge als nur zwischen nächsten Nachbarn erlaubt.

Bereits Ende der 1970er Jahre konnte mithilfe von Greensfunktionen zur Lösung der Master-Gleichung analytisch gezeigt werden, dass für den Singulett-Transport bei geringen Exzitonendichten erst nach sehr langen Zeiten diffusives Verhalten auftritt [47, 48]. Für kurze Beobachtungszeiten ist das Verhalten der Exzitonen nicht normal-diffusiv [47, 49]. Liegt das Langzeitlimit dabei um mehrere Größenordnungen über der Lebensdauer des Exzitons hat dies zur Folge, dass in Experimenten unter Umständen nur nicht-diffusives (auch bezeichnet als dispersives oder anomales) Verhalten beobachtet werden kann, da der experimentelle Beobachtungszeitraum auf die physikalische Lebensdauer des Exzitons beschränkt ist. Für Triplett-Exzitonen in Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) wurde in Experimenten bereits festgestellt, dass diese dispersiv transportiert werden [45]. Auch in den frühen Arbeiten von Bässler *et al.* konnte durch Monte-Carlo Simulationen gezeigt werden, dass für Triplett-Exzitonen je nach Temperatur und energetischer Unordnung dispersiver Transport zu erwarten ist [13]. Dies motiviert die Charakterisierung des anomalen Diffusionsverhaltens im nachfolgenden Abschnitt.

2.3. Anomale Diffusion

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene normale Diffusion findet vorwiegend in homogenen Systemen statt. Sobald Inhomogenitäten in Form von Flüssen durch äußere Kräfte oder Störungen wie bei organischen Halbleitern durch die energetische Unordnung auftreten, können Abweichungen vom klassischen Verhalten vorkommen. Wird dabei nur der Wert der Diffusionskonstante beeinflusst, zählt dies noch zur normalen Diffusion. Erst wenn Abweichungen von den klassischen Gesetzen in Gl. (2.12) auftreten, insbesondere der nicht-lineare Anstieg der Varianz des Ortes mit der Zeit, wird dies als anomale Diffusion bezeichnet. Ein Beispiel dafür ist der Transport von Proteinen in Zellen [88].

Die klassischen Diffusionsgesetze resultieren hauptsächlich aus dem zentralen Grenzwerttheorem (ZGT) der Wahrscheinlichkeitstheorie [86]. Es besagt, dass der Erwartungswert von N unabhängigen Zufallsvariablen einer beliebigen Verteilung für $N \rightarrow \infty$ gegen eine Gaußsche Normalverteilung strebt. Anomale Diffusion tritt demnach auf, sofern das ZGT nicht mehr erfüllt ist. Gründe sind einerseits der charakteristische Verlauf der Verteilung, insbesondere deren Breite, sowie andererseits langreichweitige Korrelationen zwischen den Zufallsvariablen [86]. Die Abweichung lässt sich formal charakterisieren durch [88]:

$$\langle r_t^2 \rangle - \langle r_t \rangle^2 = 6D_\alpha t^\alpha \quad (2.14)$$

mit den drei Fällen:

- $\alpha < 1$ Subdiffusion
- $\alpha = 1$ normale Diffusion
- $\alpha > 1$ Superdiffusion ($\alpha = 2$: ballistisches Verhalten)

Angemerkt sei, dass D_α für $\alpha \neq 1$ nicht mehr die Dimension eines Diffusionskoeffizienten besitzt. In Analogie zu Gl. (2.13) kann aber stets ein zeitabhängiger Diffusionskoeffizient [13]:

$$D(t) = D_\alpha \cdot t^{\alpha-1} \quad (2.15)$$

definiert werden. Die Größe α stellt deshalb ein Maß für die Dispersivität oder Anomalität des Transportverhaltens dar.

In der Exzitonendiffusion entsprechen zum einen die Schrittlänge, zum anderen aber auch die Verweildauer des Exzitons auf einem Molekül, den oben angesprochenen Zufallsvariablen. Diese sind charakteristisch für das Transportverhalten der Exzitonen. Wie bereits im vorherigen Abschnitt besprochen wurde, konnte sowohl für den Singulett- als auch Triplett-Transport der Exzitonen gezeigt werden, dass für kurze Beobachtungszeiten subdiffusives Verhalten zu erwarten ist [13, 45, 47]. Im Langzeitlimit wird stets normale

Diffusion gefunden. In Anlehnung an Lit. 86 werden nachfolgend zwei spezielle Beispiele einer Zufallsbewegung besprochen, anhand derer die eingrenzenden Bedingungen für den Wechsel vom normalen Diffusionsverhalten in den anomalen Bereich abgeleitet werden können.

Der Lévy-Flug stellt eine Zufallsbewegung dar, bei der mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit besonders große Sprünge auftreten können. Nach jedem konstanten Zeitschritt τ wird die Sprunglänge l zufällig aus einer Verteilung $p(l) \sim l^{-(1+\mu)}$ gezogen. Es ist somit die spezielle Form von $p(l)$, die den Lévy-Flug kennzeichnet. In Abhängigkeit von μ kann anomales Diffusionsverhalten auftreten. Für $0 < \mu \leq 2$ tritt jeweils Superdiffusion auf, während für $\mu > 2$ normale Diffusion gefunden wird [86]. Subdiffusives Verhalten kann durch dieses Modell nicht erklärt werden. Die größtmöglichen Sprunglängen, die in einer Simulation des Exzitonentransports auftreten, sind durch die Boxgröße grundlegend limitiert, was auch eine mögliche Fehlerquelle darstellt. Unabhängig davon können besonders große Transfersprünge lediglich im Singulett-Transport vorkommen. Bedingt durch die Abstandsabhängigkeit der Förster-Transferrate [38,66] ist dort $p(l) \sim l^{-6}$, d.h. $\mu > 2$ und für den Singulett-Transport sollte aufgrund der Sprunglänge keine Superdiffusion beobachtet werden.

Im Gegensatz zum Lévy-Flug wird bei einer zufälligen Bewegung in einem zeitlichen Kontinuum die Wartezeit τ aus einer Verteilung $\psi(\tau)$ gezogen und die Sprunglänge l dabei konstant gehalten. Genügt im Grenzfall $\tau \rightarrow \infty$ die Wartezeitverteilung $\psi(\tau) \sim \tau^{-(1+\nu)}$, so wird für $0 < \nu < 1$ subdiffusives Verhalten gefunden und es gilt $\langle r_t^2 \rangle \sim l^2 \cdot t^\nu$ [86]. Ist dagegen $\nu > 1$ tritt superdiffusives Verhalten auf und Korrekturterme der Form $\langle r_t^2 \rangle \sim \frac{\langle l^2 \rangle}{\langle \tau \rangle} t + \sqrt{t}$ (für $\nu > 2$) werden notwendig [86]. Die Wartezeitverteilung hängt in den hier durchgeführten Transportsimulationen der Exzitonon mit der Transferratenverteilung gemäß $\psi(\tau) \sim p(k^{-1})$ zusammen. Die Häufigkeitsverteilung der Transferraten kann deshalb zur Erklärung von sub- oder superdiffusivem Verhalten der Exzitonon herangezogen werden. Es gilt $k = \tau^{-1}$ und da $\tau \rightarrow \infty$ als Bedingungen für $\psi(\tau)$ oben vorausgesetzt wurde, resultiert, dass insbesondere der Transferratenbereich für $k \rightarrow 0$ zur Charakterisierung des Transportverhaltens relevant ist.

2.4. Kinetisches Monte-Carlo

Das kinetische Monte-Carlo (KMC)-Verfahren wird in dieser Arbeit als Alternative zur direkten Lösung der Master-Gleichung benutzt. Es besitzt den Vorteil, dass die gesamte Dynamik des Systems reproduziert wird. Dadurch können der zeitliche Verlauf des Diffusionskoeffizienten und die Diffusionskonstante ermittelt werden. Durch Lösung der stationären Master-Gleichung werden lediglich die Gleichgewichtspopulationen erhalten. Es ist nicht eindeutig, wie daraus der Diffusionskoeffizient direkt ableitbar ist [34, 87]¹.

¹Angelehnt an Lit. 87 u. 34, kann der mikroskopische Diffusionskoeffizient gemäß $D = \frac{1}{2d} \sum_{i,j \neq i} p_i^{\text{eq}} k_{ij} (R_{ij})^2$ berechnet werden. Diese Formel ist streng nur gültig, sofern die Übergangsra-

Die Vorteile des KMC überwiegen, da neben dem zeitlichen Verlauf des Exzitonortes im Langzeitlimit ebenfalls die Gleichgewichtspopulationen erhalten werden.

Die folgende Beschreibung des verwendeten KMC-Algorithmus ist stark angelehnt an Lit. 90. In der KMC-Prozedur besitzt das System keinerlei Information darüber, wie es in seinen gegenwärtigen Zustand gekommen ist, und erfüllt damit alle Bedingungen einer stochastischen Markov-Kette. Das System äquilibriert zeitlich schneller in einen Zustand, als es für den Übergang in einen nächsten Zustand benötigt. Dies legt einen Prozess erster Ordnung mit einer exponentiellen Wartezeitverteilung nahe. Die Gesamtrate, um einen Zustand i zu verlassen, lautet:

$$k_{\text{tot}} = k_{\text{tot},i} = \sum_j k_{ij} \quad (2.16)$$

und damit die exponentiell verteilte Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$p(t) = k_{\text{tot}} \exp(-k_{\text{tot}}t) \quad (2.17)$$

Die mittlere Zeit τ , die vergeht, bis ein Zustand verlassen wird, ist das erste Moment von $p(t)$:

$$\tau = \int_0^\infty t \cdot p(t) dt = \int_0^\infty k_{\text{tot}} t \exp(-k_{\text{tot}}t) dt = \frac{1}{k_{\text{tot}}} \quad (2.18)$$

Die Wahrscheinlichkeit P_w , dass sich das System zur Zeit $t = \tau$ noch im gegenwärtigen Zustand befindet, ist gegeben durch:

$$P_w(\tau) = 1 - \int_0^\tau p(t) dt = \exp(-k_{\text{tot}}\tau) \quad (2.19)$$

und setzt sich aus der Gegenwahrscheinlichkeit zum Ereignis, in dem der Zustand bereits verlassen wurde, zusammen. Sie repräsentiert die Wahrscheinlichkeit der Wartezeit oder Verweildauer in einem Zustand.

In einem KMC-Algorithmus wird diese Wartezeit aus exponentiell verteilten Zufallszahlen bestimmt. Die verfügbaren Zufallszahlengeneratoren erzeugen jedoch gleichverteilte Zufallszahlen r_1 im Intervall $[0, 1]$ mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $p(r_1) = 1$. Dieses r_1 wird benutzt, um eine exponentiell verteilte Zufallszahl, hier die Wartezeit t_w , zu erzeugen, indem sie gemäß

$$t_w = -\frac{\ln(r_1)}{k_{\text{tot}}} \quad (2.20)$$

berechnet wird. Gl. (2.20) folgt direkt durch umformen von Gl. (2.19), wenn man $P_w(t_w) = r_1$ setzt. t_w entspricht der benötigten Zeit, um den erstmöglichen Pfad zu

ten nur nächste Nachbarn miteinander verknüpfen [89]. Für Singulett-Übergangsraten ist dies nicht der Fall. Eine allgemeinere, jedoch komplexere Lösung kann erhalten werden, indem die Master-Gleichung diagrammatisch mithilfe von Greenschen Funktionen gelöst wird [48].

finden, den gegenwärtigen Zustand zu verlassen. Es wird in Gl. (2.20) deutlich, dass man zur Bestimmung von t_w aus der gleichverteilten Zufallszahl r_1 sicherstellen muss, dass r_1 im Intervall $]0, 1]$ liegt. Für $r_1 = 0$ liefert der Logarithmus in obiger Gleichung einen nicht bestimmten Ausdruck. Die mit Gl. (2.20) bestimmten, exponentiell verteilten Wartezeiten erfüllen im Mittel $\langle t_w \rangle = \tau$ und damit Gl. (2.18).

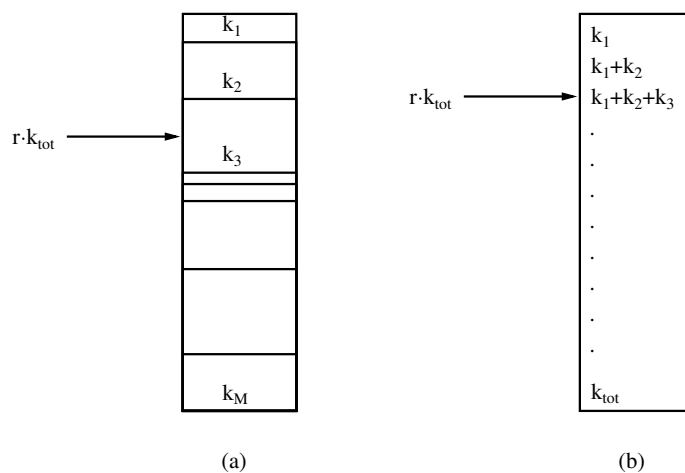


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung, wie in einem KMC-Algorithmus der nächste Pfad ausgewählt wird. (a) Boxen, deren Länge proportional zur Rate für den entsprechenden Pfad ist. Eine Zufallszahl r in $[0, 1]$, multipliziert mit der gesamten Fluchtrate k_{tot} , zeigt auf jene Box mit der korrekten Wahrscheinlichkeit. (b) In einem Computer-Programm wird dies erreicht, indem $r \cdot k_{\text{tot}}$ mit den Elementen eines Arrays, bestehend aus partiellen Summen, verglichen wird.

In einem KMC-Algorithmus wird das System vom gegenwärtigen Zustand i in den nächsten Zustand j propagiert. Der einfachste aber auch ineffiziente Weg besteht darin, für jeden der möglichen Pfade mit den Raten $\{k_{ij}\}$ eine exponentiell verteilte Zufallszahl t_j mittels Gl. (2.20) zu ziehen (k_{tot} wird durch k_{ij} ersetzt). Es wird jener Pfad $i \rightarrow j$ ausgewählt, dessen Wartezeit $t_j = \min(\{t_j\})$ erfüllt. Der Nachteil ist, dass für jeden Pfad eine Zufallszahl gezogen werden muss. Befinden sich M Moleküle in einer Simulationsbox, entspräche dies im schlimmsten Fall M Zufallszahlen. Da Zufallszahlengeneratoren eine endliche Periodenlänge aufweisen, wird durch das häufige ziehen die maximal mögliche Periodenlänge reduziert. Die statistische Güte der Simulation wird dadurch eingeschränkt.

Effizienter ist es, mit nur zwei Zufallszahlen den nächsten Pfad zu bestimmen. Dazu

wählt man einen Übergangspfad $i \rightarrow j$ mit der Wahrscheinlichkeit proportional zu k_{ij} aus. Besitzt der gegenwärtige Zustand M Übergangspfade, so werden alle Möglichkeiten in einem Objekt aneinandergereiht, jede der Länge nach proportional zu k_{ij} . Die Gesamtlänge dieses Objekts ist, wie in Gl. (2.16) definiert, k_{tot} . Es wird ein Zeiger mit zufällig gewählter Länge konstruiert, der auf eine Möglichkeit innerhalb des Objektes zeigt, welche als Pfad ausgewählt wird. Diese Prozedur erlaubt es einen Pfad mit der Wahrscheinlichkeit proportional zu seiner Übergangsrate k_{ij} zu finden.

Praktisch wird dazu in einem Array eine Teilsumme $k_{\text{tot},i}$ über die Raten aller möglichen M Fluchtpfade gemäß Gl. (2.16) gebildet, die Raten müssen nicht sortiert sein. Eine Zufallszahl r_2 im Intervall $[0, 1]$ wird gezogen und mit $k_{\text{tot},i}$ multipliziert. Der Pfad mit minimalem $l \leq M$ für den gilt:

$$r_2 \cdot k_{\text{tot},i} \leq \sum_j^l k_{ij}, \quad (2.21)$$

wird ausgewählt. Dies ist in Abb. 2.1 anschaulich dargestellt. Um die Gesamtzeit voranzureichen zu lassen wird mit der Zufallszahl r_1 eine Zeit t_w gemäß Gl. (2.20) gezogen und zur Laufzeit addiert. Schließlich muss für den neuen Zustand j die Prozedur wiederholt werden, d.h. der Ratenkatalog wird aktualisiert und wieder zwei neue Zufallszahlen gezogen. Dies geschieht solange, bis eine vorgegebene Gesamtzeit erreicht ist. Eine Analyse zur Genauigkeit der mittels KMC-Algorithmus bestimmten Observablen ist im Anhang A.4 zu finden.

2.5. Flussdiagramm der computergestützten Prozedur

Die Schritte zum Durchführen einer Simulation des Exzitonentransports sind schematisch in Abb. 2.5 dargestellt. Die zu berechnenden Parameter lassen sich auf zwei verschiedene Ursprünge zurückführen. Zum einen sind jene Größen zu nennen, die direkt als Monomereigenschaft berechenbar sind, zum anderen die Eigenschaften, die nur aus der Morphologie der Substanz extrahierbar sind. Alle Monomer- und Dimergrößen sind mit quantenchemischen Methoden berechnet. Die Struktur der amorphen Phase stammt aus klassischen molekular-dynamischen (MD)-Simulationen.

In dieser Arbeit wurden insgesamt drei Systeme untersucht: Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) (Alq_3), 4,9-Bis(triphenyl-silyl)dibenzofuran (BTPS-DBF) und ein Merocyanin. Für die ersten beiden Systeme wurden Strukturen der amorphen Phase untersucht, im letztgenannten System kam eine kristalline Struktur zum Einsatz. Die Qualität der Strukturen der amorphen Phase hängt wesentlich mit den verwendeten Kraftfeldern zusammen. Die in dieser Arbeit verwendeten Schnappschüsse wurden Lit. 29, 30, 33, 35 entnommen. Dort kamen standardisierte Kraftfelder zur Beschreibung der Bindungen und Winkel zum Einsatz [29]. Die molekülspezifischen, dihedralen Torsionswinkelpotentiale, die zur Bewegung von Fragmenten (wie Liganden) essentiell sind, wurden dabei mithilfe der Potentialkurven resultierend aus Berechnungen der Dichte-Funktional-Theorie

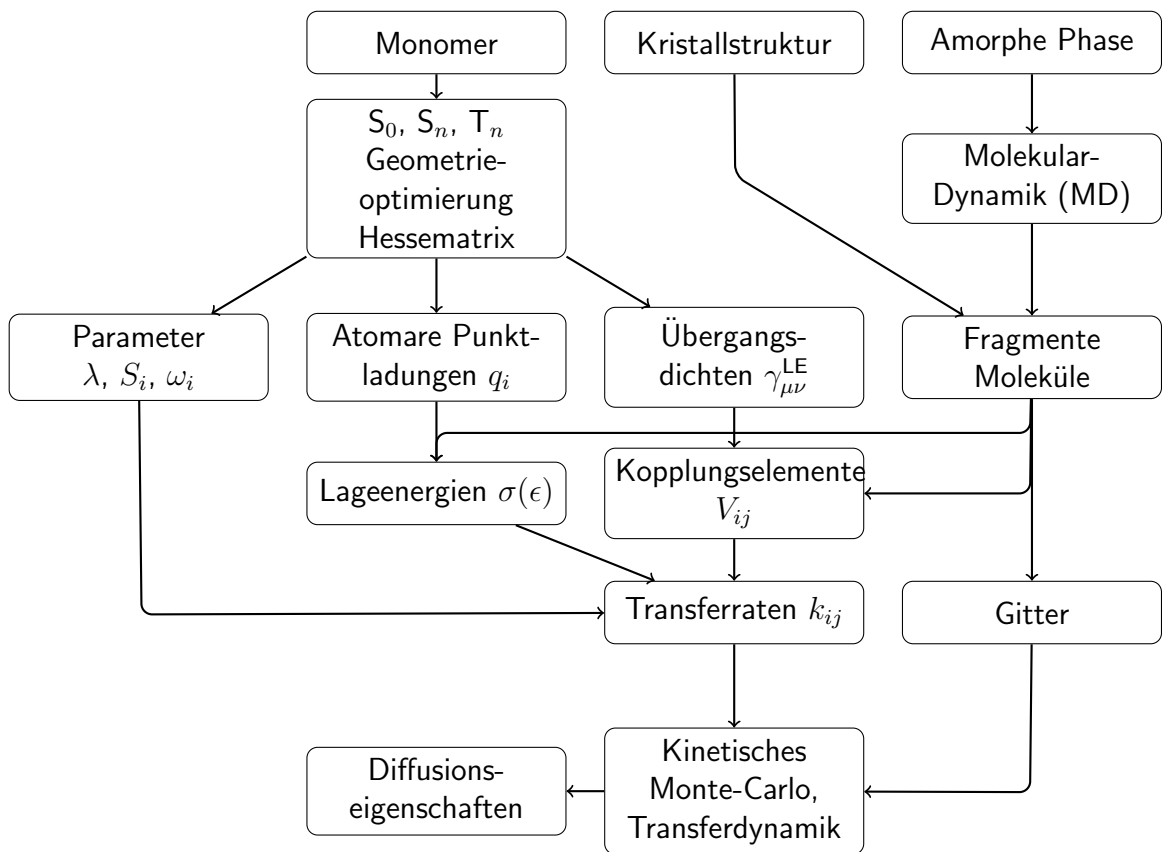


Abbildung 2.2.: Schematischer Plan zum Ablauf einer Simulation.

(DFT, B3LYP-Funktional) neu parametrisiert [30,33,35]. Die Details können in der Originalliteratur nachgelesen werden. Die Güte der erhaltenen Strukturen wurde dort durch Vergleich mit der experimentellen Glasübergangstemperatur validiert.

Quantenchemische Rechendetails

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem Programmpaket `Turbomole` [91] durchgeführt. Es wurden SV(P)-, SVP- und TZVP-Basissätze verwendet [92–95].

Die Monomerstrukturen der hier untersuchten Moleküle wurden für den Grundzustand mit der Møller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung (MP2) [96], für die angeregten Zustände mit der *algebraic diagrammatic construction through second order* kurz ADC(2) [97,98] bestimmt. Anhand dieser Strukturen wurden die Übergangsenergien für Absorptions- und Emissionsprozesse mit der ADC(2)-Methode berechnet. ADC(2) zeichnet sich dadurch aus, dass Korrelationen der Elektronenbewegung bis zur zweiten Ordnung störungstheoretisch enthalten sind und die erhaltenen Anregungsenergien mit einem Fehler von 0.3-0.5 eV relativ gut mit experimentellen Vergleichswerten übereinstimmen [99]. Alternativ kommt die zeitabhängige Dichte-Funktional-Theorie zum Einsatz, die erfahrungsgemäß unter Verwendung von Hybridfunktionalen ebenfalls gute Resultate für Übergangsenergien liefert. Ein Nachteil ist die Problematik mit energetisch zu niedrig liegenden *charge-transfer* Zuständen, was durch die Beschreibung des Austausch-Anteils durch lokale Kernel-Näherungen bedingt ist [100]. Eine Abhilfe können sog. *range-separated* Hybridfunktionale liefern, die einen lokalen und einen nicht-lokalen Austausch-Kernel enthalten [101–103], wobei abstandsabhängig zwischen beiden geschaltet wird. Der in Hybridfunktionalen vorhandene Anteil an exaktem Austausch, wie er in der Hartree-Fock (HF)-Theorie enthalten ist, kann die Problematik der *charge-transfer* Zustände ebenfalls teilweise beheben. In der vorliegend Arbeit kamen deshalb sowohl das B3LYP-Funktional (20% Austausch) [104–106] und das BHLYP-Funktional (50% Austausch) [107] zum Einsatz. Als Referenzmethode wird ADC(2) verwendet, da die angesprochene Problematik der Dichte-Funktional-Theorie bei Post-Hartree-Fock-Methoden nicht auftritt. ADC(2) skaliert formal mit $\mathcal{O}(N^5)$, wobei N die Systemgröße ist. Die DFT hat dagegen den Vorteil, dass sie formal mit $\mathcal{O}(N^4)$ skaliert und mit speziellen Algorithmen der Rechenaufwand auf bis zu $\mathcal{O}(N)$ reduziert werden kann. Der Aufwand für DFT-Rechnungen ist damit deutlich geringer als für Post-HF-Methoden, so dass die Anwendung letztgenannter Methoden auf Moleküle mit mehr als 50 Atomen nur eingeschränkt möglich ist.

Die Strukturoptimierungen und Anregungsenergien des kleinsten Systems Alq₃ wurden deshalb mit MP2 bzw. ADC(2) durchgeführt. Für die beiden größeren Systeme BTPS-DBF und Merocyanin wurde die DFT (B3LYP- und BHLYP-Funktional) verwendet. Aus den optimierten Strukturen wurde direkt die innere Reorganisationsenergie λ_i auf demselben theoretischem Niveau erhalten. Die äußere Reorganisationsenergie wurde mit der ADC(2)- bzw. CIS-Methode unter Verwendung des *conductor-like screening models* (COSMO) [108, 109] mit einer Implementierung für angeregte Zustände (siehe Anhang

A.1 und Lit. 110) berechnet. Die Schwingungsfrequenzen wurden für alle untersuchten Moleküle mit dem BHLYP-Funktional berechnet. Zusammen mit dem elektronischen Gradienten für S_0 (bzw. S_1 oder T_1) unter Verwendung des BHLYP-Funktional wurden daraus die individuellen und effektiven Huang-Rhys-Faktoren S und ω berechnet und zur Simulation der Absorptions- und Emissionsspektren verwendet.

Die Übergangsdichten in den angeregten Zustand für die Monomere wurden mit der *configuration interaction with singles* (CIS)-Methode [81] berechnet. CIS ist geeignet, sofern der Charakter der Anregung durch Einelektronenübergänge gut beschreibbar ist, und der Beitrag von Doppelanregungen vernachlässigbar ist. Da CIS keine Elektronenkorrelationseffekte berücksichtigt, werden Anregungsenergien meistens überschätzt, so dass ein sinnvoller Vergleich mit experimentellen Daten erschwert ist. Aus Erfahrungen des Autors sind die Fehler relativer Energieabstände noch verträglich, so dass CIS durchaus zur Berechnung von Kopplungselementen (als Aufspaltung zweier Anregungsenergien) oder Reorganisationsenergien in Betracht gezogen wird. Die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation führt im Mittel zu einer Verringerung der elektronischen Kopplung um ca. 30% verglichen mit CIS [111]. Die Übergangsdichte(n) der Monomere zur Berechnung der elektronischen Kopplungselemente wurden deshalb vorwiegend mit der CIS-Methode, für Merocyanin auch mit dem BHLYP-Funktional berechnet. Mithilfe einer erweiterten Entwicklerversion des **Turbomole**-Moduls **Intact** wurde daraus für jedes Dimer-Paar der amorphen Strukturen die elektronische Kopplung berechnet.

Die atomaren Partialladungen für den Grundzustand bzw. angeregten Zustand wurden durch einen Fit an das elektrostatische Potential (ESP-Fit nach Kollman [112]) der MP2/ADC(2)-Elektronendichte erhalten. Die Ladungen wurden auf die Strukturen der amorphen Phase übertragen und daraus die molekulare Lageenergien ϵ mithilfe des Programmpakets **Tinker** [113] berechnet. Wie aus Abb. 2.5 ersichtlich ist, vereinen die Kopplungen und die Lageenergien damit Informationen des Monomers mit den Strukturen der amorphen Phase.

Alle genannten Größen fließen letztlich in die Transferraten ein, aus den amorphen Molekülstrukturen wird aus den Massenmittelpunkten ein dreidimensionales Gitter erstellt. Zusammen sind sie die mikroskopische Grundlage für die KMC-Simulationen, aus denen dann makroskopische Größen, wie der Diffusionskoeffizient, abgeleitet werden. Da die verwendeten Simulationsboxen (Schnappschüsse) eine endliche Größe besitzen, wurden in den KMC-Simulationen periodische Randbedingungen eingesetzt.

Das skizzierte Simulationsschema vereint Techniken mit unterschiedlicher Genauigkeit. Bindungsschwingungen und molekulare Bewegungen werden in den MD-Simulationen rein klassisch betrachtet. Die elektrostatische Wechselwirkungen (in MD-Simulationen und zur Berechnungen der Lageenergien), stammen ebenfalls aus der klassischen Physik. Im Vergleich dazu sind die quantenchemischen Berechnungen der verbleibenden Parameter von höherer Genauigkeit.

Ein Zeitschritt einer MD-Simulationen dauert etwa 10^{-15} s, wobei die Simulationszeiten auf einer Zeitskala von 10^{-12} – 10^{-7} s ablaufen [90]. Die KMC-Simulationen beschreiben die Dynamik des Systems auf einer deutlich längeren Zeitskala als die MD-Simulationen

und reichen von 10^{-10} s bis in den Sekundenbereich hinein, entscheidend ist die Dimension der Raten. KMC modelliert die dynamische Langzeitentwicklung des Systems von Zustand zu Zustand, ohne dabei der Trajektorie einer molekularen Schwingung folgen zu müssen, wie es in der MD der Fall ist. In dieser Arbeit wurden die Diffusionseigenschaften anhand von Schnappschüssen untersucht. Für den Zeitablauf der KMC-Simulation sind daher die Schwingungsfreiheitsgrade eingefroren. Erst die Mittelung über mehrere Schnappschüsse liefert somit ein statistisch aussagekräftiges Ergebnis.

2.6. Experimentelle Referenzmethoden

In der vorliegenden Arbeit wurden u.a. Diffusionskonstanten von Exzitonen mit numerischen Methoden berechnet. Die dazu verwendeten Parameter stammen aus *ab initio* und semi-empirischen Rechnungen. Es ist deshalb von Bedeutung die erhaltenen Kenngrößen, also Diffusionskonstanten, anhand experimenteller Daten zu validieren.

Die häufigste experimentelle Methode zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten der Exzitonbewegung basiert auf einem Fit an eine eindimensionale Diffusionsgleichung [45, 46, 87, 114–121], analog zu Gl. (2.7):

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2} - \frac{\rho(x, t)}{\tau} + G(x, t). \quad (2.22)$$

Dabei stellen $\rho(x, t)$ die orts- und zeitabhängige Exzitonenkonzentration dar, τ ist die Lebensdauer eines Exzitons und D ist der Diffusionskoeffizient, wobei τ und D als separate Fitparameter verwendet werden. $G(x, t)$ ist eine Funktion, die Randbedingungen enthalten kann, wie z.B. eine Laserpulsfunktion, die zu gegebener Zeit und Position Exzitonen erzeugt [114, 115], aber auch z.B. Funktionen, die Annihilationsprozesse an Grenzflächen repräsentieren [115]. Ohne Einschränkungen für $G(x, t)$ kann Gleichung (2.22) nicht analytisch gelöst werden. Im einfachsten Fall wird $G(x, t) = 0$ gesetzt und somit nicht berücksichtigt [45, 120]. Trotzdem kann man als Anfangsbedingung fordern, dass die Exzitonen zu Beginn am Ort $x = 0$ lokalisiert sind:

$$\lim_{t \rightarrow 0(+)} \rho(0, t) > 0 \quad \text{sowie} \quad \lim_{t \rightarrow 0(+)} \rho(x, t) = 0 \quad \text{für} \quad x \neq 0 \quad (2.23)$$

und bis zum Erreichen der Grenzflächen alle Exzitonen rekombiniert sind:

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \rho(x, t) = 0 \quad (2.24)$$

Gleichung (2.22) kann mit $G(x, t) = 0$ allgemein durch Trennung der Variablen mit einem Produktansatz $\rho(x, t) = \phi(t) \cdot \xi(x)$ gelöst werden, allerdings werden dadurch noch nicht die Nebenbedingungen erfüllt. Um den Lösungsweg mit Anfangsbedingungen zu verkürzen kann man auch die einzelnen Differenzialgleichungen

$$\frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = -\frac{\phi(t)}{\tau} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \chi(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \chi(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.25)$$

betrachten. Die erste Gleichung wird durch $\phi(t) = \exp(-t/\tau)$ gelöst, und die zweite durch die Lösung der Diffusionsgleichung in einer Dimension, Gl. (2.9). Die Gesamtlösung zu Gl. (2.22) lässt sich dann als Produkt

$$\rho(x, t) = \phi(t) \cdot \chi(x, t) = \exp(-t/\tau) \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2.26)$$

schreiben, was durch Einsetzen in Gl. (2.22) nachgerechnet werden kann. Es handelt sich um die Lösung der normalen Diffusionsgleichung, deren Amplitude jedoch nun exponentiell mit der Lebensdauer τ des Exzitons abklingt.

Experimentell wird zunächst die Lebensdauer τ in separaten Fits an die zeitaufgelösten Photolumineszenz (PL)-Spektren bestimmt [114]. Die Voraussetzung dafür ist, dass man die gesamte Lumineszenz der Schicht misst, also $\rho(x, t)$ über die Schichtdicke integriert, und damit unabhängig von der auftretenden Diffusion ist. Im zweiten Schritt erzeugt ein Laserpuls an einer wohldefinierten Materialstelle Exzitonen, der PL-Detektor kann in verschiedenen Abständen x zur Laserquelle positioniert werden, und PL-Spektren aufnehmen. Gleichung (2.26) wird mit D als einzigem, verbleibenden Fitparameter an die PL-Spuren angepasst [114]. Diese Messungen sind sehr empfindlich bezogen auf die Positionierung des Detektors, so dass kleine Veränderungen zu großen Intensitätsschwankungen führen können, die nicht mit der Diffusion zusammenhängen.

In organischen Leuchtdioden (OLED, *organic light-emitting diode*) kann statt mit variabler Detektorposition die Elektrolumineszenz (EL) bei veränderlichen Schichtdicken gemessen werden. Unter der Annahme, dass die Exzitonen immer im selben Bereich erzeugt werden, und alle Exzitonen bis zur Grenzflächen diffundieren, kann in einem zweistufigen Fit von Gl. (2.26) an die zeitaufgelösten EL-Spektren D und τ bestimmt werden [45].

Eine weitere Alternative in OLEDs stellt der Ansatz über die Lösungsbedingung, $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$, dar [120]:

$$\rho(x) = \exp\left(-\frac{x}{\sqrt{D\tau}}\right) \quad (2.27)$$

Im elektrischen Feld einer OLED wird diese Gleichgewichtsbedingung annähernd erfüllt, da kontinuierlich Exzitonen erzeugt werden und durch Diffusion abwandern. Die Intensität I der Elektrolumineszenz einer dotierten OLED lautet [120]:

$$I_{EL} = \phi_{\text{Wirt}}(1 - e^{-q/\sqrt{D\tau}}) + \phi_{\text{Gast}}(e^{-q/\sqrt{D\tau}}) \quad (2.28)$$

und setzt sich aus den EL-Spektren ϕ der beiden Komponenten zusammen. Durch einen Fit an die Gesamtintensität bei verschiedenen Abständen q zwischen Rekombinations- und Emitterschicht kann die Diffusionslänge $R_D = \sqrt{D \cdot \tau}$ bestimmt werden [120, 122, 123]. Ist die Lebensdauer τ bekannt, so kann direkt die Diffusionskonstante berechnet werden [120, 122, 123].

Die letzte Möglichkeit Charakteristika von Exzitonen zu bestimmen ist über die Singulett-Fission-Rate γ_{ss} [121]. Diese kann unter der Annahme eines bimolekularen Zeitgesetzes zweiter Ordnung aus den PL-Spektren bestimmt werden. Singulett-Fission bedeutet dabei, dass folgende Reaktion zwischen zwei Molekülen stattfindet:



Da γ_{ss} mit der Geschwindigkeitskonstante einer diffusionskontrollierten Reaktion gleichzusetzen ist, gilt [121]:

$$\gamma_{ss} = 8\pi D_s R + 8\pi \sqrt{D_s k} R^2, \quad (2.30)$$

so dass D_s aus γ_{ss} , unter Kenntnis des mittleren Abstands R der beiden Moleküle, bestimmt werden kann.

Da die Grundlage aller hier geschilderten, experimentellen Methoden die normale Diffusionsgleichung (2.22) ist, wird implizit vorausgesetzt, dass die Exzitonen normal-diffusives Verhalten zeigen. In den Abschnitten 2.2 und 2.3 wurde bereits angedeutet, dass dies unter Umständen nicht der Fall sein muss. Es hängt mitunter von der Lebensdauer des Exzitons ab, ob das normale Diffusionsregime als Langzeitlimit erreicht werden kann. Diese Problematik muss beim Vergleich zwischen experimentell bestimmten und simulierten Diffusionskonstanten bedacht werden.

3. Exzitonendiffusion in Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)

Das Molekül Aluminium-tris(8-hydroxychinolin), kurz Alq₃, wird in dieser Arbeit dazu verwendet, um das entwickelte Schema zur Exzitonendiffusion zu prüfen und dessen Vorhersagegenauigkeit zu untersuchen. Alq₃ war eines der ersten Moleküle, an denen Elektrolumineszenz beobachtet wurde [124, 125] und ist deshalb seit Ende der 1980er Gegenstand der Forschung über organische Halbleitermaterialien [120, 126]. Das Alq₃-System eignet sich vor allem deshalb gut, um das Simulationsprotokoll der Exzitonendiffusion zu prüfen, da für dieses System genügend experimentelle Untersuchungen vorliegen [45, 46, 117, 121, 127–129].

Alq₃ ist aus Anwendungen in organischen Leuchtdioden (OLEDs) als grün fluoreszierendes Material bekannt [120, 130, 131]. Die Elektrolumineszenz wird demnach hauptsächlich durch den angeregten Singulett-Zustand hervorgerufen. Dies motiviert vor allem die hier vorgestellte Simulation des Singulett-Transports in Alq₃.

Die Modellierung des Transports der Triplett-Exzitonen in Alq₃ ist trotzdem aus mehreren Gründen von Bedeutung, wie nachfolgend dargestellt. Allgemein werden Exzitonen in organischen Halbleitern durch die Rekombination zweier Ladungsträger (Elektron und Loch) gebildet. Aufgrund der Spinstatistik werden formal 75 % Triplett- und 25 % Singulett-Exzitonen erzeugt [2]. Dies spricht, unabhängig von den oben dargestellten Eigenschaften von Alq₃-OLEDs, für die Notwendigkeit den Triplett-Transport zu charakterisieren. Weiterhin wurde unter speziellen Bedingungen für Alq₃ ein direktes Absorptionsspektrum in den Triplett-Zustand gemäß $S_0 \rightarrow T_1$ gemessen [132]. Der Triplett-Zustand von Alq₃ kann außerdem durch *intersystem crossing* von $S_1 \rightarrow T_1$ besetzt werden [126, 133–136]. Die Population des Triplett-Zustandes von Alq₃ ist zudem für die Funktionalität als OLED relevant, da einerseits die Relaxation in den Grundzustand sowohl strahlungslos als auch durch Phosphoreszenz erfolgen kann [126, 133, 136]. Dieser Prozess kann durch spezielle Sensitizer initiiert werden [137] und erniedrigt indirekt die Fluoreszenzquantenausbeute und damit auch die Effizienz einer fluoreszierende OLED. Andererseits können in Alq₃ zwei angeregte Triplett-Zustände in einer bimolekularen Reaktion in einen angeregten Singulett-Zustand überführt werden (Triplett-Quenching), so dass eine zeitverzögerte Fluoreszenz beobachtet wird [136, 138]. Im Photolumineszenzspektrum einer Alq₃-OLED tritt sowohl Phosphoreszenz als auch verzögerte Fluoreszenz auf [136, 138]. Das Triplett-Quenching wird erst durch die Triplett-Exzitonendiffusion ermöglicht. Triplett-Quenching erhöht die Fluoreszenzquantenausbeute und damit die

Effizienz einer fluoreszierenden OLED. Diese Gründe motivieren dadurch zusätzlich die Modellierung des Triplett-Transports in der vorliegenden Arbeit.

Dieses Kapitel über Alq₃ ist folgendermaßen aufgebaut: Im ersten Unterkapitel werden die photophysikalischen Eigenschaften des Moleküls vorgestellt. Die dort dargestellten Kenngrößen fließen als feste Parameter in die Transportsimulationen der Exzitonon ein. Im zweiten Unterkapitel werden die Triplett-Transporteigenschaften am Beispiel der kristallinen Phase des Alq₃ besprochen. Dies geschieht hauptsächlich, um den speziellen Einfluss der intramolekularen Kopplung auf den Transport zu untersuchen. Im dritten und letzten Unterkapitel werden die Transporteigenschaften des Materials anhand der amorphen Phase diskutiert. Es wird sehr ausführlich der Einfluss der elektronischen Kopplung und der energetischen Unordnung der Lageenergien vorgestellt. Den Abschluss dieses Unterkapitels bildet die Diskussion der Ergebnisse zum Singulett- und Triplett-Transport in der amorphen Phase. Die Ergebnisse zur Simulation der Exzitonendiffusion werden mit experimentellen Referenzwerten überprüft, wodurch das vorgestellte Protokoll validiert wird.

3.1. Photophysikalische Eigenschaften des Monomers

Dieses Kapitel ist in vier Unterabschnitte gegliedert, die sich jeweils mit jenen Eigenschaften des Alq₃-Moleküls beschäftigen, welche als Monomergröße berechnet wurden. Aus den Monomergrößen können bereits wichtige Parameter für die Transferraten bestimmt werden.

Im ersten Abschnitt werden die angeregten Zustände des Moleküls charakterisiert. Die Übergangsenergien des Moleküls werden verwendet, um die Eigenschaften der Absorptions- und Emissionsprozesse einzuordnen und für die Transportsimulationen relevante photophysikalischen Eigenschaften zu diskutieren. Ein wichtiger Punkt ist, dass die niedrigsten drei angeregten Zustände fast entartet sind, was der speziellen Struktur des Moleküls zuzuordnen ist.

Im zweiten Abschnitt wird die intramolekulare Kopplung zwischen den Liganden besprochen. Diese ist notwendig, um die angeregten Zustände S₁-S₃ bzw. T₁-T₃ in den Transportsimulation berücksichtigen zu können.

Im dritten Abschnitt werden die Reorganisationsenergie sowie die Huang-Rhys-Faktoren als Parameter der analytischen Näherungsformeln (Marcus, Jortner) für die FC-Zustandsdichte vorgestellt.

Im vierten Abschnitt wird die eigentliche Zustandsdichte J zusammen mit den Franck-Condon-Spektren diskutiert.

3.1.1. Struktur von Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)

Das Aluminium-tris(8-hydroxychinolin), Alq₃, ist aus drei chemisch gleichen 8-Hydroxychinolin-Liganden aufgebaut, die über ein Stickstoff- und Sauerstoffatom an ein Alu-

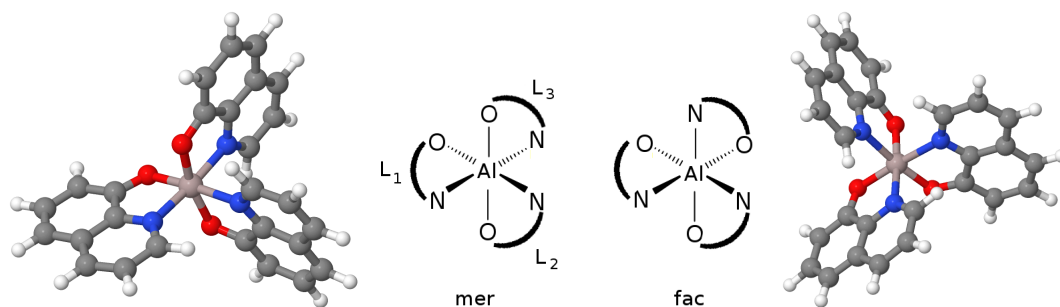


Abbildung 3.1.: Isomere des Alq_3 : das meridionale (links) wird durch Drehung des Liganden L_3 zum facialen (rechts) mit C_3 -Symmetrie. Die Liganden L_1 und L_2 besitzen in beiden Isomere dieselbe relative Anordnung.

minium im Zentrum gebunden sind. Es existiert deshalb in zwei verschiedene isomeren Formen (Abb. 3.1). Das meridionale Isomer besitzt keine Symmetrieachse und die drei Liganden können deshalb voneinander unterschieden werden. Eine Drehung des Liganden L_3 überführt das meridionale in das C_3 -symmetrische faciale Isomer. Die beiden Liganden L_1 und L_2 besitzen in beiden Formen dieselbe relative Anordnung.

Das meridionale Isomer ist um 13.6 kJ/mol stabiler als das faciale (MP2/TZVP). Berechnungen unter Verwendung des BLYP-Funktional ergeben eine Stabilisierung des mer- Alq_3 um 16.7 kJ/mol und stehen damit im Einklang mit den hier vorgestellten Ergebnissen [139]. Die Aktivierungsenthalpie zur Isomerisierung von mer- in fac- Alq_3 wurde NMR-spektroskopisch zu 106 kJ/mol bestimmt [140]. Zusammen mit einer Aktivierungsentropie von 167 J/mol·K ergibt sich bei Raumtemperatur eine Reaktionsbarriere von 55 kJ/mol, so dass unter diesen Bedingungen eine Isomerisierung nicht zu erwarten ist [140]. In der kristallinen α - bzw. β -Phase liegt nur mer- Alq_3 vor [141]. Die γ - und δ -Phasen bestehen hingegen aus fac- Alq_3 und werden aufgrund der Reaktionsbarriere erst bei höheren Temperaturen (400 °C) gebildet [142–147]. Beim Aufdampfen amorpher Filme isomerisiert vorhandenes fac- Alq_3 in mer- Alq_3 , so dass diese Filme ausschließlich aus letzterem Isomer bestehen [146]. Nur unter speziellen Bedingungen können amorphe Filme erzeugt werden, die das faciale Isomer enthalten [131]. Für die im weiteren Verlauf der Arbeit diskutierten Transportsimulationen der Exzitonen in der amorphen Phase ist deshalb vor allem das meridionale Isomer von Relevanz.

3.1.2. Charakter der angeregten Zustände

Es wurden vertikale Anregungsenergien von Alq_3 mit der ADC(2)-Methode bei der MP2-Struktur des Grundzustandes mit einem TZVP-Basissatz bestimmt. Nach dem Franck-Condon-Prinzip entsprechen diese Anregungsenergien in erster Näherung den Bandenmaxima eines Absorptionsspektrums. Der Vergleich ist mit Vorsicht zu inter-

pretieren, da die experimentellen Bandenmaxima durch die vibronische Struktur des Moleküls bestimmt sind und unter Umständen deutlich von den berechneten vertikalen Anregungsenergien abweichen können.

Es treten jeweils drei energetisch ähnliche Anregungsenergien für mer-Alq₃ auf (Tab. 3.1), die jeweils einem der drei Liganden zuzuordnen sind. Am Übergang S₀ → S₁ ist hauptsächlich das *highest occupied molecular orbital* (HOMO) und das 3. *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO) beteiligt. Diese sind hauptsächlich auf dem Liganden L₁ lokalisiert, die Orbitale der verbleibenden beiden Liganden tragen nur geringfügig bei¹, so dass der S₁ diesem Liganden zugeordnet werden kann. Selbiges lässt sich für S₂ und S₃ sowie die korrespondierenden Triplett-Zustände feststellen, wobei die Übergänge jeweils zwischen verschiedenen Grenzorbitalen variieren (siehe auch Abb. C.1). Jedes dieser Grenzorbitalpaare kann einem Liganden zugeordnet werden. Die Nomenklatur der Liganden ist entsprechend der Lokalisierung der niedrigsten drei angeregten Zustände gewählt. Die Elektronendichte wird dabei stets vom Phenolat zum Pyridin übertragen. In Kapitel C wird gezeigt, dass es sich bei den nächst höherenergetischen Zuständen um intramolekulare *charge-transfer* (CT)-Zustände zwischen den Liganden des Moleküls handelt. So wird im S₄ Elektronendichte von L₁ nach L₂ transferiert.

Tabelle 3.1.: Berechnete vertikale Anregungsenergien ΔE und Oszillatorstärken f von mer-Alq₃.^a

Übergang	ΔE / eV	f	Übergang	ΔE / eV
S ₀ → S ₁	2.96	0.102	S ₀ → T ₁	2.45
S ₀ → S ₂	2.99	0.050	S ₀ → T ₂	2.46
S ₀ → S ₃	3.05	0.039	S ₀ → T ₃	2.51
S ₀ → S ₄	3.69	0.006	S ₀ → T ₄	3.58
S ₀ → S ₅	3.82	0.008	S ₀ → T ₅	3.60
S ₀ → S ₆	3.90	0.027	S ₀ → T ₆	3.61
S ₁ → S ₀	2.05	0.034	T ₁ → S ₀	1.70

^a Berechnet mit ADC(2)/TZVP, die Grundzustandsstruktur wurde auf MP2/TZVP-Niveau optimiert, die der angeregten Zustände mit ADC(2)/TZVP.

Die experimentellen Bandenmaxima des Absorptionsspektrums eines aufgedampften, amorphen Filmes liegen bei 3.20, 3.73 und 3.88 eV [141] und weichen damit maximal 0.2 eV von den berechneten Werten in Tab. 3.1 ab. Damit liegen die berechneten Werte innerhalb des Fehlerbereichs der ADC(2)-Methode, welcher mit 0.3 eV angegeben wird [99].

¹Die FED-Analysen des nachfolgenden Kapitels zeigen ebenfalls, dass der S₁ bereits bei der Grundzustandsstruktur Beiträge von 70 % L₁, 12 % L₂ und 18 % L₃. Diese Dominanz des L₁ wird bei der Struktur des angeregten Zustandes noch verstärkt.

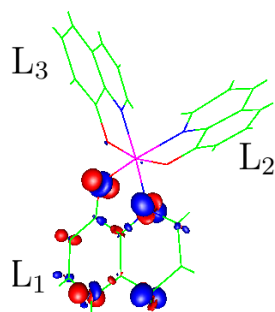


Abbildung 3.2.: Differenz zwischen der Elektronendichte des angeregten S_1 -Zustandes und des Grundzustandes berechnet mit ADC(2)/TZVP und der auf diesem Niveau optimierten Struktur des S_1 . Die Nomenklatur der Liganden L_1 , L_2 , L_3 ist entsprechend der Lokalisierung der Zustände S_1 , S_2 , S_3 gewählt.

Die Struktur des S_1 -Zustandes wurde mit der ADC(2)-Methode bestimmt. Daraus ist die vertikale Emissionsenergie zugänglich (Tab. 3.1). Das experimentelle Maximum des Fluoreszenzspektrums beträgt für einen amorphen Film 2.29 eV [141] und der berechnete Wert stimmt damit im Rahmen des zu erwartenden Fehlers gut überein. Die Zuordnung des S_1 zum Liganden L_1 wird auch durch die Differenzdichte des S_1 -Zustandes bestätigt (Abb. 3.2). Die strukturelle Relaxation in den angeregten Zustand S_1 verstärkt die oben bereits gefundene Lokalisierung auf dem Liganden L_1 . Die Differenzdichte ist definiert als der Unterschied zwischen der Elektronendichte des angeregten Zustandes und der des Grundzustandes. Sie gibt damit Veränderungen der Elektronendichte bedingt durch den elektronischen Übergang an. Die Differenzdichte des S_1 wurde für dessen Struktur bestimmt und zeigt eine Lokalisierung des Exzitons auf dem Liganden L_1 .

In gleicher Weise wurde für den T_1 -Zustand die Struktur bestimmt und die Übergangsenergie in den Grundzustand berechnet. Das Maximum des Phosphoreszenzspektrums von Alq_3 in einem Ethyl-Iodid-Glas als Sensitizer liegt bei 1.88 eV [137]. Ohne Sensitizer wird für die α -kristalline Phase das Maximum der Phosphoreszenz mit 1.77 eV angegeben [126]. Das Triplett-Absorptionsspektrum besitzt ein Maximum bei 2.12 eV [132] und weicht damit um 0.3 eV am stärksten vom berechneten Wert ab (Tab. 3.1). Insgesamt liegen die berechneten Übergangsenergien damit im selben Fehlerbereich wie die obigen vertikalen Anregungsenergien der Singulett-Zustände.

Die Tatsache, dass die drei niedrigsten angeregten Zustände energetisch sehr ähnlich sind und vergleichbare Oszillatorstärken aufweisen, legt die Hypothese nahe, dass alle drei Zustände in einer Exzitonentransportsimulation berücksichtigt werden müssen. Die dazu erforderlichen elektronischen Kopplungselemente zwischen den Liganden werden im nachfolgenden Kapitel besprochen.

3.1.3. Intramolekulare Kopplung

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird untersucht, inwiefern die drei angeregten Zustände S_1 - S_3 bzw. T_1 - T_3 des Alq_3 -Moleküls für den Exzitonentransport relevant sind. Dazu ist es notwendig die intramolekularen, elektronischen Kopplungselemente zwischen den drei Liganden zu diskutieren. In *fac*- Alq_3 besitzen alle drei Liganden aufgrund der Symmetrie identische Lageenergien. Die energetische Aufspaltung der Anregungsenergien wird für dieses Isomer deshalb einzig durch die elektronische Kopplung bedingt. Aus dieser Davydovschen Aufspaltung kann die exakte elektronische Kopplung als Referenz bestimmt werden. In *mer*- Alq_3 besitzt das Ligandenpaar L_1 und L_2 dieselbe Konformation, wie die Liganden des *fac*- Alq_3 . Der Winkel zwischen den Flächennormalen der Liganden L_1 und L_2 beträgt im meridionalen Isomer 103.9° und im facialen 91.3° (MP2/TZVP), so dass in *fac*- Alq_3 der Abstand zwischen den Liganden etwas geringer ist. Die Kopplungselemente zwischen diesen Paaren können zwar direkt miteinander verglichen werden, müssen aber aufgrund des abweichenden Winkels nicht exakt übereinstimmen.

Tabelle 3.2.: Intramolekulare Kopplung V (in meV) der niedrigsten angeregten Zustände von *fac*- Alq_3 berechnet mit einer TZVP-Basis. Zum Vergleich ist die Kopplung der Übergangsdichten (LE), die effektive (CT)-Kopplung sowie die FED-Kopplung angegeben^a.

Methode	ADC(2)/ADC(2) _{FED}	B3LYP	BHLYP	CIS/CIS _{FED}	CIS _{LE}	CIS _{CT}
Singulett	17.0	13.1	23.4	39.6	44.3	44.6
Triplet	0.56	0.62	0.34	1.71	0.24	0.43

^aMP2/TZVP-Struktur.

Die intramolekulare Triplet-Kopplung des *fac*- Alq_3 ist stets mindestens eine Größenordnung geringer als die Singulett-Kopplungselemente (Tab. 3.2), da der Triplet-Austauschterm eine geringere Reichweite besitzt, als die Singulett-Coulombwechselwirkung.

Die ADC(2)-Methode kann, wie bereits im vorherigen Kapitel, als Referenz betrachtet werden. Für die Transportsimulationen ist es notwendig eine Vielzahl von Kopplungselementen zwischen den Molekülen der amorphen Phase von Alq_3 zu berechnen, weshalb an dieser Stelle eine Überprüfung der weniger genauen, aber aufgrund der kürzeren Rechenzeit vorteilhaften Methoden von Interesse ist. Die Dichtefunktionale B3LYP und BHLYP liefern mit einer Abweichung von etwa 30 % jeweils eine akzeptable Übereinstimmung mit der Referenz bei relativ geringem Rechenaufwand für *fac*- Alq_3 (Tab. 3.2). Der CIS-Ansatz ist in der Rechenzeit vergleichbar mit der Dichtefunktionaltheorie. Die resultierenden Kopplungselemente sind im Singulett-Fall jedoch um einen Faktor von 2, im Triplet-Fall um ca. 3 zu groß. Diese Abweichungen der Kopplungselemente ist für die Diskussion der Transportsimulationen von Bedeutung.

Die Approximation der CIS-Kopplungselemente mit den LE/CT-Modellen, wie sie in Kapitel 1.5.3 vorgestellt wurden, weichen um 12% (Singulett) bis 75% (Triplett) vom CIS-Referenzwert ab (Tab. 3.2). Das FED-Modell liefert hier aus Symmetrie-Gründen identische Ergebnisse wie die Davydov-Aufspaltung der Anregungsenergien. Die CT-Korrekturen sind im Singulett-Fall nicht von Bedeutung. Der Hauptanteil der elektronischen Kopplung wird dort von der langreichweitigen Coulombwechselwirkung bestimmt. Im Triplett-Fall liefern die CT-Korrekturen dagegen signifikante Beiträge.

Im nicht-symmetrischen mer-Alq₃ wird die Aufspaltung nicht nur durch die elektronische Kopplung sondern auch durch die verschiedenen Lageenergien der Liganden verursacht. Aus diesem Grund können dort nur die approximativen LE/CT-Modelle bzw. der FED-Ansatz [79] angewendet werden. Aus den Ergebnissen des fac-Alq₃ kann erwartet werden, dass sich der FED-Ansatz für die Triplett-Kopplungselemente als Referenz eignet.

Tabelle 3.3.: Intramolekulare Singulett-Kopplung V (in meV) von mer-Alq₃ berechnet mit den Kopplungsschemata dieser Arbeit (LE/CT) sowie mit dem FED-Ansatz unter Verwendung einer TZVP-Basis^a.

Singulett	ADC(2) _{FED}	CIS _{FED}	CIS _{LE}	CIS _{CT}
L ₁ → L ₂	16.5	41.7	44.2	44.3
L ₁ → L ₃	22.0	42.0	39.0	39.7
L ₂ → L ₃	3.3	11.8	21.3	46.0

^aMP2/TZVP-Struktur.

Die Singulett-Kopplungselemente der drei Ligandenpaare des mer-Alq₃ unterscheiden sich nur geringfügig (Tab. 3.3), ist aber stets für die Kopplung von L₂ und L₃ am geringsten. Der Unterschied sollte für die Transportsimulationen jedoch von geringer Bedeutung sein.

Die Kopplungen zwischen L₁ und L₂ von mer-Alq₃ stimmen jeweils sehr gut mit denen des fac-Alq₃ überein. Der leicht veränderte Winkel zwischen den Liganden in beiden Isomeren scheint keinen Einfluss auf die Singulett-Kopplung zu besitzen. Die drei Approximativen Modelle (FED/LE/CT) unterscheiden sich bzgl. der CIS-Kopplungselemente nicht nennenswert, lediglich für das Paar L₂-L₃ führen diese in selbiger Reihenfolge zu einer sukzessiven Erhöhung. Geht man davon aus, dass das FED- und LE-Modell den Trend korrekt vorhersagt, scheinen für dieses spezielle Paar die CT-Korrekturen zu große Kopplungselemente zu liefern.

Für die Triplett-Kopplungselemente des mer-Alq₃ gilt, ähnlich wie im Singulett-Fall, dass die Ligandenpaare L₁-L₂ und L₁-L₃ vergleichbar sind (Tab. 3.4). Hier ist jedoch die Kopplung des Paares L₂-L₃ deutlich größer als die verbleibenden beiden.

Die FED-Kopplungen zwischen L₁ und L₂ unterscheiden sich deutlich von der Referenz fac-Alq₃, da der Abstand zwischen den Liganden im symmetrischen Isomer etwas ge-

Tabelle 3.4.: Intramolekulare Triplett-Kopplung V (in meV) von mer-Alq₃ berechnet mit den Kopplungsschemata dieser Arbeit sowie mit dem FED-Ansatz mit einer TZVP-Basis berechnet^a.

Triplett	ADC(2) _{FED}	CIS _{FED}	CIS _{LE}	CIS _{CT}
L ₁ → L ₂	0.57	0.15	0.38	0.42
L ₁ → L ₃	0.91	0.46	0.04	0.39
L ₂ → L ₃	6.88	7.16	2.84	9.57

^aMP2/TZVP-Struktur.

ringer ist. Die CT-Korrekturen liefern, wie bereits durch die Ergebnisse von fac-Alq₃ erwartet, auch hier signifikante Beiträge, die nicht vernachlässigt werden können.

Die Bedeutung der intramolekularen Triplett-Kopplung wird im Kapitel 3.2 anhand der kristallinen Phase analysiert. Diese Phase ist strukturell geordnet und durch Variation der intramolekularen Kopplungselemente kann deren spezifischer Einfluss auf den Transport untersucht werden.

3.1.4. Reorganisationsenergie und Huang-Rhys-Faktoren

Die experimentelle Stokessche Verschiebung beträgt 0.9 eV [141] und die berechneten inneren Reorganisationsenergien geben diesen Wert mit allen verwendeten Methoden qualitativ gut wieder (Tab. 3.5). Das B3LYP-Funktional liefert für den S₁-Zustand einen zwei mal größeren Wert für λ_i als die Referenz ADC(2). Der Ursprung dieses Fehlers liegt darin, dass das B3LYP-Funktional als S₁-Zustand einen energetisch zu stark abgesenkten, intramolekularen *charge-transfer* Zustand liefert. Dies ist ein bekanntes Problem der Dichtefunktionaltheorie [100] und kann durch einen erhöhten Anteil Hartree-Fock-Austausch in Hybridfunktionalen kompensiert werden, wie der Vergleich zwischen B3LYP und B3LYP zeigt (20% vs. 50% Austausch). Das B3LYP-Funktional liefert die korrekte Reorganisationsenergie, da die Reihenfolge der Anregungsenergien richtig ist.

Die beiden Komponenten λ^* und λ^0 sind von vergleichbarer Größe (Tab. 3.5), d.h. die Kraftkonstanten von Grundzustand und angeregtem Zustand sollten ebenfalls ähnlich sein. Die Gleichsetzung der Schwingungsfrequenzen von Grundzustand und angeregtem Zustand zur Berechnung der Huang-Rhys-Faktoren wird dadurch gerechtfertigt. Die getroffenen Aussagen gelten für den Singulett- und Triplett-Zustand gleichermaßen. Insgesamt besitzt der Triplett-Zustand eine um etwa 0.2 eV niedrigere Reorganisationsenergie als der Singulett-Zustand.

Die äußere Reorganisationsenergie ist mit weniger als 0.1 eV erwartungsgemäß klein (Tab. 3.6). Für den niedrigsten Singulett-Zustand ist diese etwa zweimal größer als für den Triplett-Zustand. Es wird in den KMC-Simulation davon ausgegangen, dass sowohl λ_i als auch λ_o für die niedrigsten drei angeregten Singulett- als auch Triplett-Zustände

Tabelle 3.5.: Innere Reorganisationsenergie der Zustände S_1 und T_1 von mer-Alq₃ in eV. Es wurde jeweils eine TZVP-Basis verwendet.

	ADC(2)	B3LYP	BHLYP	CIS
λ^*	0.471	1.007	0.449	0.602
λ^0	0.440	0.876	0.459	0.601
$\lambda_{i,p}(S_1)$	0.911	1.883	0.908	1.203
λ^*	0.375	0.391	0.436	0.600
λ^0	0.381	0.382	0.404	0.554
$\lambda_{i,p}(T_1)$	0.756	0.773	0.840	1.154

Tabelle 3.6.: Äußere und innere Reorganisationsenergie in eV berechnet für mer-Alq₃ auf ADC(2)/SVP Niveau^a.

	λ_{i+o}	λ_i	λ_o
S_1	1.019	0.921	0.098
T_1	0.785	0.748	0.037

^a λ_{i+o} stammt aus COSMO-Rechnungen ($\epsilon = 3.0$ [148], $n = 1.5$), λ_i aus analogen Rechnungen ohne Umgebungseffekte. Damit ist $\lambda_o = \lambda_{i+o} - \lambda_i$. Den Berechnungen liegen optimierte Strukturen des MP2-Grundzustandes und der angeregten Zustände auf ADC(2)-Niveau mit einer SVP-Basis zugrunde.

einen konstanten Wert besitzen. Dies wird gerechtfertigt, da die Komponenten von λ_i und Huang-Rhys-Faktoren für alle drei Zustände, sowohl im Singulett- als auch Triplett-Fall, nahezu identisch sind (Tab. 3.7).

Die Komponenten der inneren Reorganisationsenergie können ebenfalls approximativ anhand des elektronischen Gradienten berechnet werden, wie in Kapitel A.1 beschrieben. Aus diesen Berechnungen werden zusätzlich die effektiven Frequenzen und Huang-Rhys-Faktoren erhalten (Tab. 3.7). Durch Vergleich der approximativen Reorganisationsenergien mit den direkt aus den Energiedifferenzen der Potentialhyperfläche berechneten Werten (Tab. 3.5) kann die Güte der Huang-Rhys-Faktoren und Frequenzen abgeschätzt werden. Die approximativ berechneten Komponenten λ^* und λ^0 stimmen gut mit den bereits diskutierten Referenzwerten überein (Tab. 3.7 und 3.5). Die Abweichungen betragen für den Singulett-Fall etwa 0.1 eV und für den Triplett-Fall noch weniger. Der Huang-Rhys-Faktor S und die Frequenz ω sollten damit ebenfalls adäquat sein. Der relativ große Huang-Rhys-Faktor deutet auf eine starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Je größer der Huang-Rhys-Faktor ist, desto geringer sollte die Auflösung vibronischer Strukturen in den Spektren sein, die in Kapitel 3.1.5 besprochen werden. Der aus experimentellen Tieftemperaturspektren der α -kristallinen Phase bestimmte Huang-Rhys-Faktor von $S = 2.6 \pm 0.4$ bei einer Frequenz von 525 cm^{-1} [141] weicht innerhalb des Fehlerbereichs

Tabelle 3.7.: Parameter der Jortner-Bixon-Übergangsraten von mer-Alq₃. $\lambda_{i,g}^0$ ($\lambda_{i,g}^*$) sind die approximativ berechneten Komponenten der Reorganisationsenergie von Absorption und Emission, ω sind die daraus erhaltenen effektiven Moden und S der Huang-Rhys-Faktor bestimmt auf BHLYP/SVP-Niveau.

	$\lambda_{i,g}^0$ ($\lambda_{i,g}^*$) / eV	$\hbar\omega$ / eV	ω / cm ⁻¹	S
S ₀ → S ₁	0.336	0.0969	781	3.46
S ₀ → S ₂	0.323	0.0894	721	3.61
S ₀ → S ₃	0.332	0.0974	786	3.41
S ₀ → T ₁	0.502	0.1471	1186	3.41
S ₀ → T ₂	0.498	0.1446	1166	3.44
S ₀ → T ₃	0.497	0.1485	1198	3.35
S ₁ → S ₀	0.423	0.0935	754	4.52
T ₁ → S ₀	0.309	0.1091	881	2.83

mit 0.4 um etwa 12% von den hier berechneten Singulett-Werten ab. Die effektive Frequenz von 525 cm⁻¹ ist etwa 30% kleiner als die hier berechneten Werte und kann noch als adäquate Übereinstimmung verstanden werden.

3.1.5. Spektrale Linienformfunktionen und die Zustandsdichte

In diesem Abschnitt werden einerseits die Absorptions- und Emissionsspektren von Alq₃ untersucht und andererseits die daraus erhaltene FC-Zustandsdichte diskutiert. Die Linienspektren wurden anhand der Näherung unabhängiger, verschobener, harmonischer Oszillatoren berechnet. Jeder Normalmode wird eine Frequenz ω_ν und ein Huang-Rhys-Faktor S_ν zugeordnet. Die Linienverbreiterung erfolgte durch die Wechselwirkung mit der Umgebung und Temperatureffekte, welche durch die Kopplung an ein harmonisches Bad erfolgte (Brownsches Oszillatormodell, kurz B.O.). Das Modell wurde bereits in Kapitel 1.5.2 vorgestellt, die Berechnung der Huang-Rhys-Faktoren ist in Kapitel A.1 beschrieben. Alternativ dazu können die Linienspektren als Obertöne einer einzelnen, effektiven Mode (kurz E.M.) erhalten werden. Die Linienverbreiterung erfolgt durch Gaußfunktionen der Breite $\lambda_o/2$, die die Wechselwirkung mit der Umgebung approximativ beschreiben. Dieses Vorgehen entspricht prinzipiell den Näherungen, die der Jortner-Bixon-Gleichung zugrunde liegen. Durch den direkten Vergleich mit experimentellen Spektren wird in diesem Kapitel analysiert inwiefern die Spektren des Alq₃ durch die beiden beschriebenen Näherungen (E.M. und B.O.) korrekt dargestellt werden.

Dieser Vergleich ist für die Berechnung der FC-Zustandsdichte J von Bedeutung. J kann numerisch aus den Linienformfunktionen des B.O.-Modells erhalten werden, wobei die Lageenergie-differenz $\Delta\epsilon$ eine zusätzliche Verschiebung zwischen Absorption und Emission bewirkt. Das Integral wird dadurch abhängig von $\Delta\epsilon$ berechnet und kann direkt

mit den analytischen Resultaten der Marcus-Theorie und der Jortner-Bixon-Gleichung verglichen werden.

Für die Absorptionsspektren von Alq_3 im B.O.-Modell wurden jeweils die Spektren der niedrigsten drei angeregten Zustände überlagert, da diese energetisch fast entartet sind und ähnliche Oszillatorstärken besitzen (siehe Kapitel 3.1.2). Dazu wurde jede einzelne Formfunktion separat berechnet, um den relativen Anregungsenergieunterschied gegeneinander verschoben und über die mit der relativen Oszillatorstärke gewichteten Intensität summiert. Die B.O.-Spektren der drei separaten Zustände unterscheiden sich nicht signifikant voneinander.

Die B.O.-Spektren des Singulett-Übergangs bei 300 K stimmen qualitativ gut mit den experimentellen Spektren eines amorphen Films überein (Abb. 3.3, oben). Die Bandenformen passen gut zueinander, allerdings sind die Bandenmaxima von Absorption und Emission energetisch näher als im Experiment. Die Differenz beträgt ca. 0.8 eV im B.O.-Modell und 0.9 eV im experimentellen Spektrum [141]. Das experimentelle Absorptionsspektrum klingt nicht vollständig ab, da bei höheren Energien Übergänge in die nächst höheren angeregten Zustände erfolgen. Im B.O.-Modell sind hier dagegen nur die ersten drei Singulett-Zustände berücksichtigt. Die Darstellung der beiden Spektren über eine einzelne, effektive Mode stimmen nicht gut mit den experimentellen Spektren überein. Die Progressionen sind in den E.M.-Spektren zu stark ausgeprägt, da die Verbreiterung durch $\lambda_o/2 = 0.049$ eV nur halb so groß wie die effektiven Mode $\hbar\omega = 0.1$ eV ist. Die einzelnen Obertöne, als Vielfache von ω , werden deutlich aufgelöst, was im Experiment und im B.O.-Modell durch die starke Kopplung an die Umgebung nicht der Fall ist.

Die Marcus-Formel gibt die FC-Zustandsdichte relativ gut wieder, jedoch ist zu beachten, dass J_M im signifikanten Bereich der Lageenergieverteilung etwa eine Größenordnung geringer als J_B ist (Abb. 3.3, unten). Die Jortner-Formel stimmt zwar im positiven Bereich der Lageenergie-differenz gut mit J aus den Brownschen Spektren überein, jedoch fällt es für negative $\Delta\epsilon$ zu schnell auf null ab. Dies ist auch an der Bandenform der Absorptions- und Emissionsspektren im Bereich von $\Delta\omega = 0$ eV bereits erkennbar.

In Lit. 149 wurde bereits ein ähnlicher Vergleich zwischen der Marcus- und Jortner-Gleichung durchgeführt. Das dort verwendete quantenmechanische Schwingungsmodell zur Berechnung der FC-Zustandsdichte als Referenz entspricht dem hier verwendeten Brownschen Oszillatormodell, allerdings in einer allgemeineren Form, so dass in Abhängigkeit von der Wechselwirkungsstärke γ_j zwischen dem stark und schwach gedämpften Fall unterschieden werden kann. Die Diskussion in Lit. 149 bezieht sich auf einen allgemeinen, qualitativen Vergleich im Hinblick auf das inverse Marcus-Regime des Elektronentransports. Das inverse Regime tritt auf sobald $\Delta\epsilon > \lambda$ ist. Die Raten nehmen dann mit steigender Lageenergie-differenz kontinuierlich ab und nicht mehr zu. Dieses Verhalten wurde von Marcus bereits 1956 vorhergesagt [43], konnte experimentell jedoch erst 1984 nachgewiesen werden [150]. In Lit. 149 konnte gezeigt werden, dass auch unter Einsatz des quantenmechanischen Oszillatormodells ein inverses Regime auftritt. Mit zunehmendem Energieunterschied zwischen Donor und Akzeptor wird die Überlappung ihrer Wel-

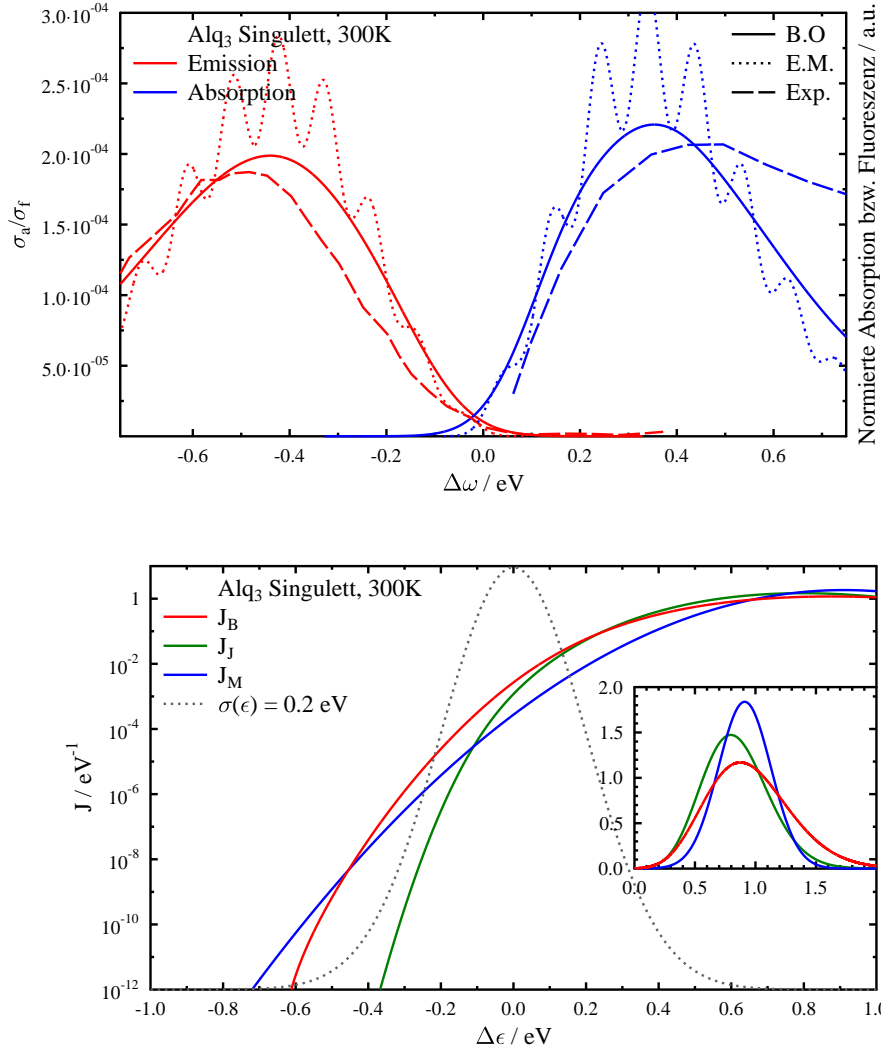


Abbildung 3.3.: Oben: Singulett-Spektren des mer-Alq₃ bei 300 K (Parameterberechnung: BHLYP/SVP, B.O.: Brownsches Oszillatormodell, E.M.: Modell der effektiven Mode, Exp.: experimentelle Spektren eines amorphen Films von Alq₃ bei 300 K aus Lit. 141). Unten: FC-Zustandsdichte J . Die Parameter für die Marcus- und Jortner-Approximation wurden Tab. 3.7 entnommen und jeweils für Absorption und Emission aufsummiert. Eine Gaußverteilung für die Lageenergien kennzeichnet den relevanten Bereich. Innen: FC-Zustandsdichte J in nicht-logarithmischer Darstellung.

lenfunktionen schwächer und sorgt somit für eine geringere Übergangsrate. Dies ist konsistent mit den hier gefundenen Resultaten (siehe Abb. 3.3, innen). Weichen zusätzlich die Kraftkonstanten von Grundzustand und angeregtem Zustand um 10% voneinander ab, so ist der qualitative Verlauf der FC-Zustandsdichte dennoch ähnlich [149].

Bei einer Temperatur von 4.2 K stimmen experimentelles Emissionsspektrum und berechnetes B.O.-Spektrum sehr gut überein (Abb. 3.4, oben). Die einzelnen Progressionen sind im berechneten Spektrum schwächer ausgeprägt als in der experimentellen Referenz. Die daraus erhaltene FC-Zustandsdichte wird durch die Marcus-Gleichung nicht korrekt wiedergegeben, da die niedrige Temperatur für ein zu schnelles Abklingen sorgt. (Abb. 3.4, unten). Die Jortner-Bixon-Formel liefert ebenfalls keine hinreichende Übereinstimmung, lediglich die Maxima der dort auftretenden starken Progressionen werden von der FC-Zustandsdichte des B.O.-Modells eingehüllt. Das hier verwendete gedämpfte Brownsche Oszillatormodell wird in der Literatur meist nur in eine weitere Hochtemperaturform entwickelt [62], eine Tieftemperaturnäherung wird nicht diskutiert. Indirekt kann daraus geschlossen werden, dass das gedämpfte Oszillatormodell vor allem für mittlere Temperaturbereiche eingesetzt wird. Die korrekte Berechnung von Tieftemperaturspektren muss damit jedoch nicht kategorisch ausgeschlossen werden. Die Zustandsdichte J_B klingt im relevanten Bereich der Lageenergieverteilung für $\Delta\epsilon \rightarrow 0$ sehr schnell auf null ab. Die für tiefe Temperaturen gedachte Miller-Abrahams-Näherung [13, 151] liefert ebenfalls eine Rechteckfunktion² und ist insofern konsistent mit dem Verlauf von J_B . Übergänge, die energetisch abwärts führen sind damit generell und mit gleicher Wahrscheinlichkeit erlaubt. Die Exponentialfunktion, die für negative $\Delta\epsilon$ greift, klingt bei tiefen Temperaturen so schnell ab, dass Übergänge zu höher energetischen Lagen ausgeschlossen sind. Von dieser Perspektive aus betrachtet liefert das B.O.-Modell für große $\Delta\epsilon$ qualitativ den richtigen Verlauf der Zustandsdichte bei tiefen Temperaturen.

Für das Triplett-Emissionsspektrum bei 300 K gelten ähnliche Erkenntnisse wie schon im Singulett-Fall derselben Temperatur (Abb. 3.5, oben). Experimentelles und berechnetes B.O.-Spektrum stimmen gut überein. Allerdings können diese Spektren qualitativ nicht korrekt durch eine einzelne Mode approximiert werden, die Progressionen sind deutlich zu stark ausgeprägt. $\lambda_o/2$ ist mit 0.0185 eV etwa zehn mal kleiner als die effektive Mode $\hbar\omega$ mit 0.14 eV. Die Obertöne dieser Mode überlagern sich durch die geringe Verbreiterung um λ_o nicht, so dass jede Progression aufgelöst werden kann. Allerdings sind ebenfalls im B.O.-Absorptionsspektrum die einzelnen Progressionen gut erkennbar, was darauf hindeutet, dass die Kopplung an das Oszillatorbad schwächer ist als im Singulett-Spektrum.

Für die Zustandsdichte gilt ebenso, dass die Marcus-Theorie qualitativ korrekt ist, mit einer Unterschätzung von etwa einer Größenordnung zu J_B im relevanten $\Delta\epsilon$ -Bereich (Abb. 3.5, unten). Die Jortner-Bixon-Gleichung zeigt ebenfalls zu starke Progressionen

²Die Miller-Abrahams-Transferrate lautet: $k_{ij} = k_0 \cdot \exp(-\gamma|R_{ij}|) \cdot J_{MA}$ [13, 151]. Der abstandsabhängige Exponentialterm repräsentiert das überlappingsbedingte Transferintegral V_{ij} wie er im Dexter-Mechanismus vorkommt. $J_{MA} = \exp(-[|\Delta\epsilon_{ij}| - \Delta\epsilon_{ij}]/2k_B T)$ ist die FC-Zustandsdichte, für $\Delta\epsilon_{ij} > 0$ ist somit $J_{MA} = 1$ [13, 151].

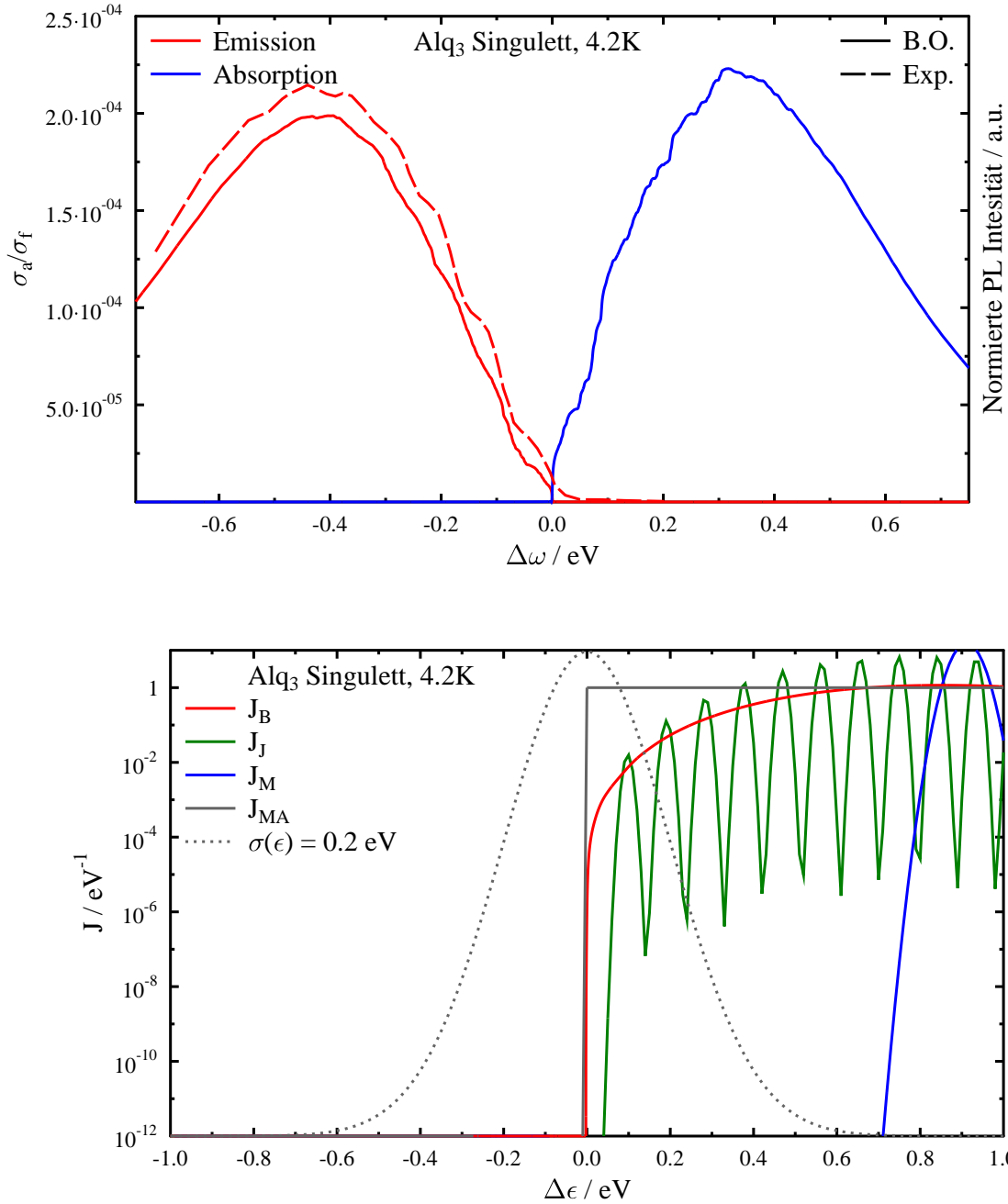


Abbildung 3.4.: Oben: Singulett-Spektren des mer-Alq₃ bei 4.2 K (Exp.: experimentelles Spektrum der kristallinen α -Phase von Alq₃ bei 4.2 K aus Lit. 141). Unten: FC-Zustandsdichte J , zusätzlich ist J_{MA} der Miller-Abrahams-Formel für tiefe Temperaturen eingezeichnet. Legende siehe Abb. 3.3.

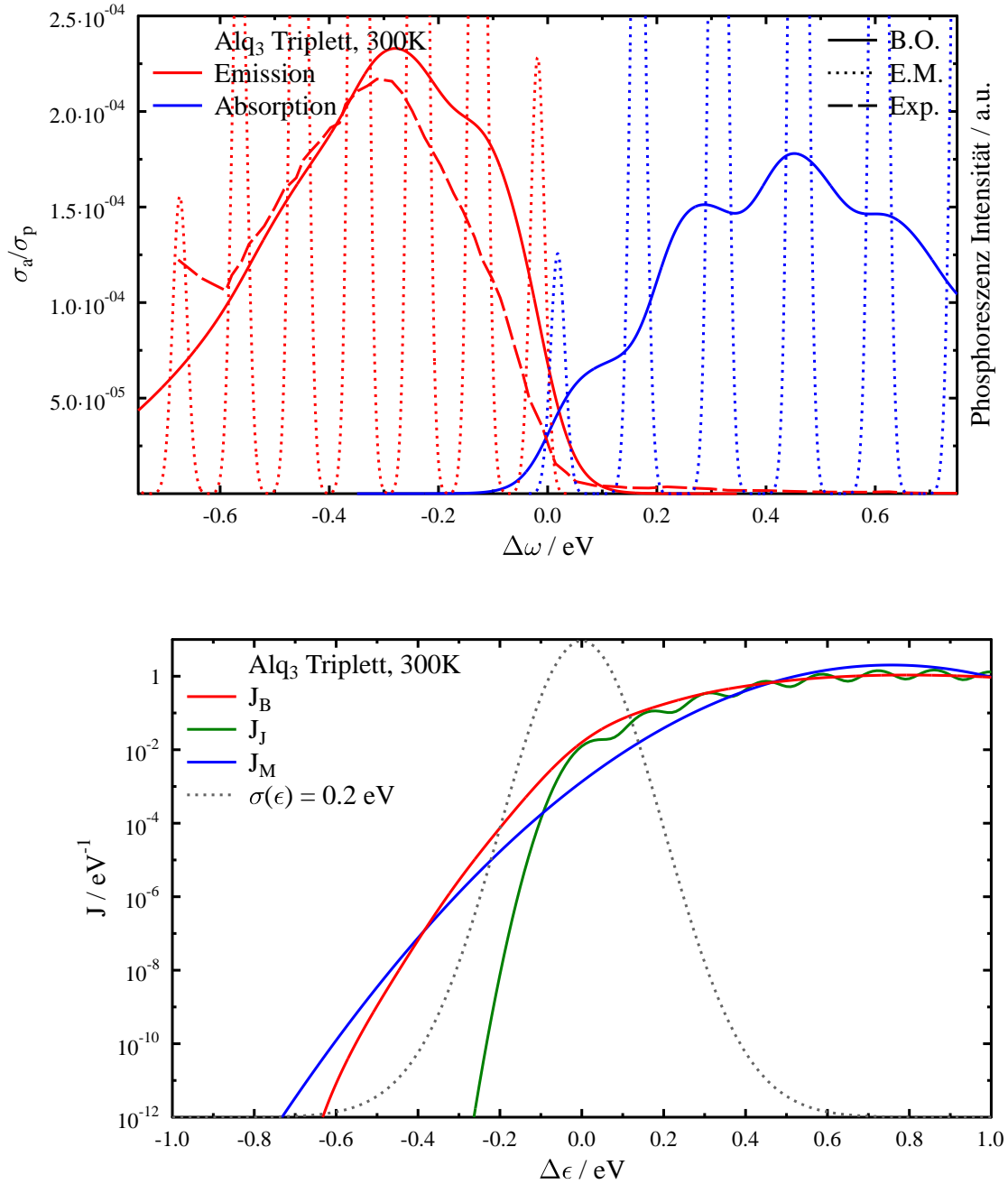


Abbildung 3.5.: Oben: Triplet-Spektren von mer-Alq₃ bei 300 K (Exp.: experimentelles Phosphoreszenz-Spektrum von Alq₃ in einem Ethyl-Iodid Glas aus Lit. 137). Unten: FC-Zustandsdichte J . Legende siehe Abb. 3.3.

und fällt für negative $\Delta\epsilon$ zu schnell auf null ab.

Die effektiven Huang-Rhys-Faktoren helfen den Effekt der Renormalisierung der einzelnen Absorptions- und Emissionslinien zu interpretieren. S ist für alle untersuchten Zustände mit mindestens 3.4 deutlich größer als 1, deshalb besitzt in allen hier besprochenen Spektren der 0-0-Übergang eine geringere Intensität, als die nächst höheren Moden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die relativ einfache Marcus-Theorie die FC-Zustandsdichte bei adäquaten Temperaturen qualitativ erstaunlich gut wiedergibt. Für eine quantitativ richtige Beschreibung erscheint jedoch die Berechnung von J aus B.O.-Spektren unerlässlich. Zur Beschreibung extrem niedriger Temperaturen scheinen sowohl die Marcus- als auch Jortner-Bixon-Gleichung unzureichend. Dagegen stimmt das einfache Miller-Abrahams-Modell qualitativ gut mit dem B.O.-Modell überein. Die Jortner-Bixon-Gleichung liefert generell zu starke Progressionen in J für positive $\Delta\epsilon$ und ein zu schnelles Abklingen für negative Werte. Zur Beschreibung der Übergangsraten scheint das Jortner-Modell deshalb generell nicht geeignet zu sein. Der Rechenaufwand ist für J_B und J_J gleich, so dass es kein gewichtiges Argument dafür gibt, J_J der Verwendung von J_B vorzuziehen.

3.2. Kristalline β -Phase

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften der kristallinen Phase hinsichtlich der Exzitonendiffusion besprochen werden. Der Vorteil der kristallinen Phase ist, dass es sich um ein geordnetes System handelt. Die Moleküle stehen entweder durch Translation oder Inversion miteinander in Beziehung, so dass alle molekularen Lagen chemisch gleichwertig sind. Die einzige energetische Unordnung liegt innerhalb der Liganden eines Moleküls vor. Es wird zunächst die Kristallstruktur vorgestellt. Die Kristall-Symmetrie ermöglicht es, die *intermolekularen*, elektronischen Kopplungselemente aus der Davydovschen Aufspaltung der Anregungsenergien zu berechnen (siehe dazu auch Anhang B). Zusammen mit den verschiedenen Ansätzen für die *intramolekulare* Kopplung aus Abschnitt 3.1.3 wird deren spezifischer Einfluss auf die Triplett-Exzitonendiffusion besprochen.

3.2.1. Struktur

Die kristalline β -Phase von mer-Alq₃ wurde mittels Röntgenbeugung von Brinkmann *et al.* untersucht [141]. Die Strukturdaten stammen aus dieser Quelle und alle folgenden Untersuchungen basieren auf diesen Daten. Die Struktur gehört zur Raumgruppe $P\bar{1}$ und kann prinzipiell aus drei verschiedenen Dimer-Stapeln, in denen die π -Systeme überlappen, konstruiert werden (Abb. 3.6). Alle drei Stapel besitzen C_i -Symmetrie. Berechnet man die Anregungsenergien des Dimers, so kann aus der Davydov-Aufspaltung direkt die Kopplung zwischen den angeregten Zuständen bestimmt werden. Die beiden Stapel mit der größten Überlappung des π -Systems sind so verknüpft, dass sie eine Kette bilden

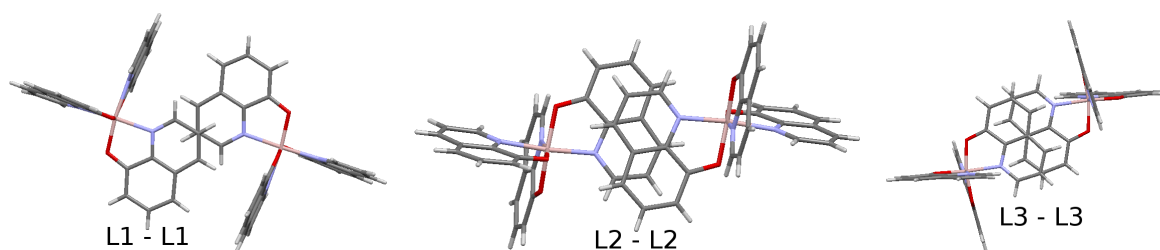


Abbildung 3.6.: Drei Stapelstrukturen benachbarter mer-Alq₃ in der β -Phase mit zunehmender Überlappung der π -Systeme. Die Stapelstrukturen sind entsprechend nach den überlagerten Liganden benannt.

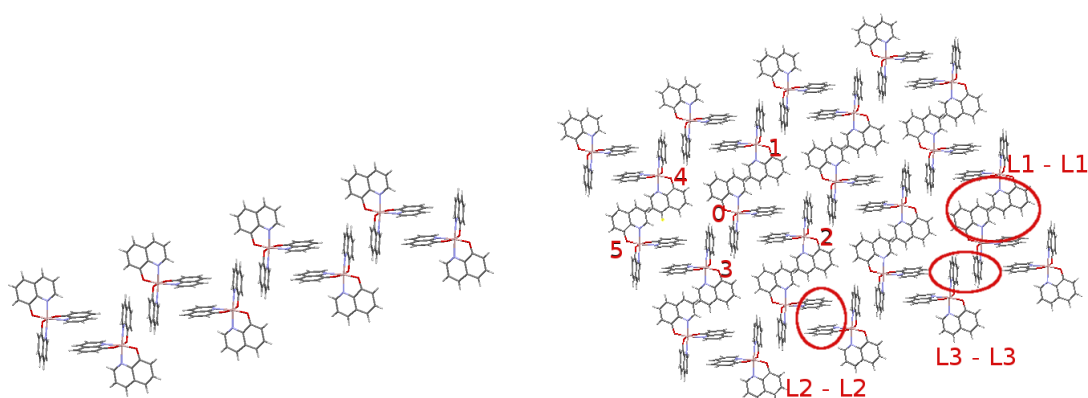


Abbildung 3.7.: Die alternierenden Stapel aus L₂ und L₃ bilden eine Kette (links), die über L₁ eine Schicht (rechts) formen. Übereinander liegende Schichten bauen die β -Phase auf. Innerhalb der Schicht sind die Nachbarmoleküle zum Zentrum 0 durchnummeriert.

(Abb. 3.7, links). Diese Ketten sind anhand des dritten Stapels zu Schichten verknüpft (Abb. 3.7, rechts). Zwei übereinandergelegte Schichten sind wiederum durch Inversions-symmetrie miteinander in Beziehung, d.h. jede zweite Schicht ist über Translation in die ursprüngliche überführbar.

3.2.2. Ergebnisse

Intermolekulare Kopplung

In Tabelle 3.8 sind die elektronischen Kopplungselemente der niedrigsten drei Triplett-Zustände für nächste Nachbarn in der β -Phase von Alq₃ angegeben. Die Kopplungen wurden aus der Davydov-Aufspaltung berechnet. Dies impliziert, dass Kopplungen zwischen verschiedenen angeregten Zuständen, wie z.B. T₁ mit T₂, nicht berücksichtigt wurden. Im wesentlichen weisen die Zustände eine hohe Kopplung auf, sofern der Ligand,

auf dem sie lokalisieren, in einem Stapel überlappt. Der Ligand L_3 besitzt dabei den größten Überlapp, und dort ist die T_3 -Kopplung auch am größten. In dieser Reihenfolge folgen die Kopplungen der Zustände T_2 und T_1 . Alle verbleibenden Kopplungselemente sind wesentlich geringer.

Die Unterschiede zwischen den beiden Methoden ADC(2) und CIS sind relativ groß. Die mit der ADC(2)-Methode berechneten Kopplungswerte sind teils um einen Faktor von zwei größer, verglichen mit der CIS-Methode. Dies ist insofern überraschend, da alle bisherigen Untersuchungen darauf hindeuten, dass die Elektronenkorrelation die Kopplung erniedrigt [152]

Tabelle 3.8.: Elektronische Kopplung V in meV für nächste Nachbarn in der kristallinen β -Phase von mer-Alq₃. Gegeben sind die Kopplungen der niedrigsten drei Triplett-Zustände (T_1 - T_3), berechnet aus der Davydov-Aufspaltung. Die Nummern der ersten Spalte beziehen sich auf Abb. 3.7, die zweite Spalte gibt die überlappenden Liganden der π -Stapel an (Abb. 3.6), die dritte Spalte kennzeichnet, ob es Nachbarn der selben Schicht s oder benachbarter Schichten b koppelt. Kopplungen zwischen verschiedenen Zuständen eines Dimers, z.B. T_1 mit T_2 wurden in diesen Berechnungen vernachlässigt.

Lage	Liganden	Schicht	CIS/SVP			ADC(2)/SVP		
			T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3
1	L_1 - L_1	s	2.983	0.072	0.001	1.380	0.005	0.110
2	L_2 - L_2	s	0.002	3.656	0.001	0.015	2.875	0.000
3	L_3 - L_3	s	0.096	0.035	11.252	0.150	0.095	23.930
4		s	0.755	0.002	0.000	0.355	0.000	0.000
5		b	0.013	0.152	0.006	0.010	0.715	0.000
0		b	0.002	0.002	0.519	0.000	0.000	0.390

Diffusionssimulationen

Mit den inter- und intramolekularen Kopplungselementen aus Tabelle 3.8 und 3.4 wurden KMC-Simulationen bei 300 K mit der Marcusrate und einer Reorganisationsenergie von 756 meV durchgeführt. Um den spezifischen Einfluss der *intramolekularen* Kopplungselemente zu untersuchen, wurden die in Abschnitt 3.1.3 diskutierten Methoden FED/CT/LE für diese Kopplungen eingesetzt, wobei die *intermolekularen* Kopplungselemente nicht variiert wurden. Für letztere kamen jeweils die Elemente in Tab. 3.8 zum Einsatz.

Abbildung 3.8 zeigt den zeitlichen Verlauf des Diffusionskoeffizienten. Für alle Modelle zur Berechnung der intramolekularen Kopplung konvergiert dieser in vergleichbaren Zeitspannen gegen einen konstanten Wert. Der Übergang zum normal-diffusiven Regime

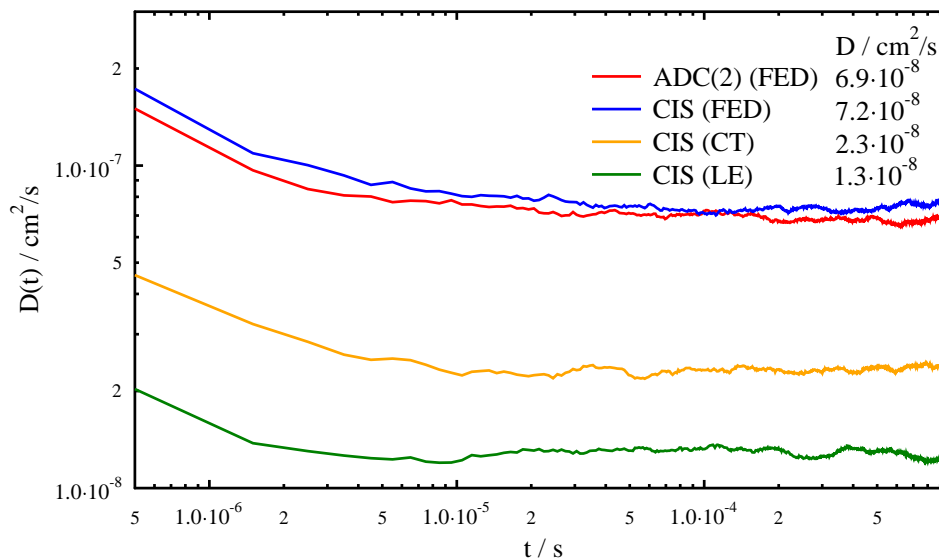


Abbildung 3.8.: Zeitabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für den Triplett-Transport in der β -Phase des mer-Alq₃. Um den spezifischen Einfluss der *intra*molekularen Kopplungselemente zu untersuchen, wurden die in Abschnitt 3.1.3 diskutierten Kopplungen, zusammen mit den *inter*molekularen Kopplungen in Tab. 3.8 verwendet. Es wurde die Marcusrate bei 300 K eingesetzt und über 1000 KMC-Durchgänge gemittelt.

erfolgt zu ähnlichen Zeiten innerhalb der Triplett-Lebensdauer von 25 μs [45]. Der Diffusionskoeffizient liegt für die verschiedenen Modelle bei etwa $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ und unterscheidet sich jeweils nur im Vorfaktor (Abb. 3.8). Die Größe des resultierenden Diffusionskoeffizienten hängt demnach vom Verhältnis der drei intramolekularen Kopplungselemente zueinander ab. Im LE-Modell ist besonders V_{13} sehr niedrig verglichen mit dem FED- und CT-Modell (Tab. 3.4), so dass der mit den intramolekularen LE-Kopplungen berechnete Diffusionskoeffizient am kleinsten ist. Das CT-Modell liefert ein ähnliches Verhältnis wie das FED-Modell bzgl. der Kopplungselemente, trotzdem ist der Diffusionskoeffizient um einen Faktor drei kleiner als im FED-Modell aber nur einen Faktor zwei größer als im LE-Modell.

Die mit der ADC(2)- und CIS-Methode in Kombination mit FED bestimmten Diffusionskoeffizienten unterscheiden sich nicht merklich, obgleich zwischen inter- und intramolekularen Kopplungen beider Methoden deutliche Unterschiede auftreten.

Diese Ergebnisse zeigen, dass es für die Simulationen prinzipiell unerheblich ist, welche Methode benutzt wird, um die intramolekularen Kopplungselemente zu bestimmen. Der qualitative Verlauf des Diffusionskoeffizienten ist davon unabhängig. Die resultierenden Diffusionskoeffizienten unterscheiden sich um weniger als eine Größenordnung, was im

Rahmen der zu erwartenden Genauigkeit der KMC-Simulationen vertretbar ist. Die intramolekularen Kopplungen können jedoch nicht vernachlässigt werden, da *sie* erst eine stärkere Verzweigung des Transportnetzwerks ermöglichen, wie in den folgenden Abschnitten anhand der amorphen Phase gezeigt wird.

3.3. Amorphe Phase

3.3.1. Strukturen

Die hier verwendeten Strukturen der amorphen Phase wurden anhand von klassischen molekular-dynamischen (MD)-Simulationen generiert. Dieser Prozess ist nicht als Teil dieser Arbeit zu verstehen, vielmehr wurden die Strukturen dem Autor freundlicherweise von den Kooperationspartnern des Max-Planck-Instituts für Polymerforschung in Mainz (MPI-P) und der BASF in Ludwigshafen zur Verfügung gestellt. Der Schnappschuss der BASF besteht aus 392 mer-Alq₃-Molekülen bei einer Größe von $59.2 \times 59.2 \times 74.1 \text{ \AA}^3$, was einer Dichte von 1.1 g/cm^3 entspricht, und wurde Lit. 29 entnommen. Dieser Schnappschuss soll fortan mit *A* bezeichnet werden. Die Schnappschüsse des MPI-P bestehen aus 512 mer-Alq₃-Molekülen bei einer Größe von $(67.765 \text{ \AA})^3$. Es wurde ein Schnappschuss dieser Art aus Lit. 33 verwendet, in welchem die Liganden nachträglich planarisiert sind, und ab sofort mit *B* bezeichnet wird. Des Weiteren wurden insgesamt elf Schnappschüsse dieser Größe, aber ohne Planarisierung der Liganden, einer Simulation untersucht. Diese stammen aus Lit. 30 und sollen mit *C* gekennzeichnet werden.

Die Strukturen *A* und *B* wurden in den folgenden Kapiteln hauptsächlich dazu verwendet, um die Simulationsmethodik der Exzitonendiffusion zu kalibrieren. Um jedoch verlässliche Aussagen treffen zu können, ist es prinzipiell notwendig die Simulationsergebnisse über viele MD-Schnappschüsse zu mitteln. Diese Mittelung sowie eine detaillierte Diskussion der Diffusions-Ergebnisse zur amorphen Phase von Alq₃ erfolgt im letzten Teilabschnitt anhand der Strukturen *C*.

3.3.2. Elektronische Kopplungselemente

Die Evaluierung der Kopplungselemente ist von Bedeutung, da diese quadriert in die Übergangsraten einfließen. Sie sind neben der Größe der FC-Zustandsdichte (Kap. 3.1.5) entscheidend für die Konnektivität zwischen den Molekülen des untersuchten Materials. Die Größe der Kopplungselemente ist sowohl orientierungs- als auch abstandsabhängig. Aus der Förster-Theorie [38] ist bekannt, dass die Singulett-Kopplungselemente mit R^{-3} abnehmen, wobei R der intermolekulare Abstand ist. Diese Abhängigkeit resultiert aus der Dipol-Dipol-Näherung der Coulombwechselwirkung. Die Dexter-Theorie [39, 66] sagt für die Triplett-Kopplungselemente eine e^{-R} Abhängigkeit vorher. Für große Abstände sind die Kopplungselemente generell klein, insbesondere im Triplett-Fall sind diese extrem kurzreichweitig. Allerdings können auch für kleine Abstände verschwindende Kopp-

lungselemente auftreten, da diese zusätzlich von der Orientierung der Moleküle zueinander abhängen. Insbesondere ist für die Singulett-Kopplungen relevant, wie groß der maximale Paarabstand sein kann, um die Exzitonentransporteigenschaften noch merklich zu beeinflussen. Dieser maximale Abstand ist für die hier untersuchten Simulationsboxen auf 58 \AA begrenzt, was der Hälfte der Raumdiagonalen einer Box entspricht.

Zur Berechnung der Kopplungselemente stehen im Wesentlichen die beiden Methoden der LE- und CT-Kopplung zur Verfügung, die bereits in Kapitel 1.5.3 vorgestellt wurden. Es wird in diesem Abschnitt untersucht, welche Rolle die CT-Beiträge für die intermolekularen Kopplungselemente spielen. Das AlQ_3 -Molekül stellt einen Spezialfall dar: Es besitzt drei chemisch äquivalente Liganden, auf denen das Exziton lokalisieren kann (siehe Kap. 3.1.2). Dadurch können prinzipiell die drei angeregten Zustände S_1 - S_3 bzw. T_1 - T_3 zum Transport beitragen. Die Kopplungselemente können einerseits berechnet werden, indem für jedes Molekül bzw. jeden Liganden in einem Schnappschuss separat die Übergangsdichte berechnet wird. Die erhaltenen Übergangsdichten werden dann paarweise mit den geschilderten Methoden gekoppelt. Andererseits ist es möglich den Rechenaufwand zu reduzieren, indem stattdessen eine einzelne Referenzübergangsdichte für das Molekül / den Liganden anhand der optimierten Struktur berechnet wird. Diese optimierte Struktur wird mittels unitärer Transformation (siehe Anhang A.3) an die Strukturen des Schnappschusses angepasst. Die Rotationsmatrix wird verwendet, um die Referenzübergangsdichte zu transformieren, damit diese anschließend wieder paarweise gekoppelt werden können. Dies verkürzt den Rechenaufwand um die Berechnung von N separaten Übergangsdichten, wobei N die Anzahl der Moleküle / Liganden im Schnappschuss ist.

In Abb. 3.9 sind die Verteilungen der Kopplungselemente mit allen genannten Näherungen für den exemplarischen Schnappschuss A dargestellt. Es ist direkt ersichtlich, dass die Singulett-Kopplungselemente langreichweitiger sind als die des Triplett-Transports. Letztere sind bereits bei einem Abstand von $R = 15 \text{ \AA}$ abgeklungen. Generell sind die Singulett-Kopplungselemente etwa doppelt so groß wie die entsprechenden Triplett-Elemente. Für beide Arten der Exzitonengänge gilt, dass die Berücksichtigung der Zustände S_1 - S_3 bzw. T_1 - T_3 die Kopplungselemente deutlich erhöht. Die Häufigkeit der signifikanten Integrale ($> 5 \text{ meV}$) nimmt dadurch deutlich zu. Diese drei angeregten Zustände können demnach in den Transport-Simulationen nicht vernachlässigt werden. Die CT-Beiträge liefern für die Singulett-Kopplungselemente keinen nennenswerten Beitrag, für den Triplett-Transport erhöhen diese die Häufigkeit systematisch. In letzterem Fall verzeichnen vor allem die extrem kurzreichweitigen Integrale einen Zugewinn, d.h. es sind hauptsächlich intramolekulare Übergänge, die von CT-Korrekturen profitieren. Es scheint sowohl für den Singulett- als auch Triplett-Transport keine Rolle zu spielen, ob für jedes Molekül eine Übergangsdichte berechnet wird, oder ob die Kopplungselemente aus einer transformierten Referenzdichte erhalten wurden (markiert als CT_r in Abb. 3.9). Die Verteilungen ähneln sich in beiden Fällen sehr. Deshalb ist die letztere Methode vorzuziehen, da der Rechenaufwand stark minimiert wird.

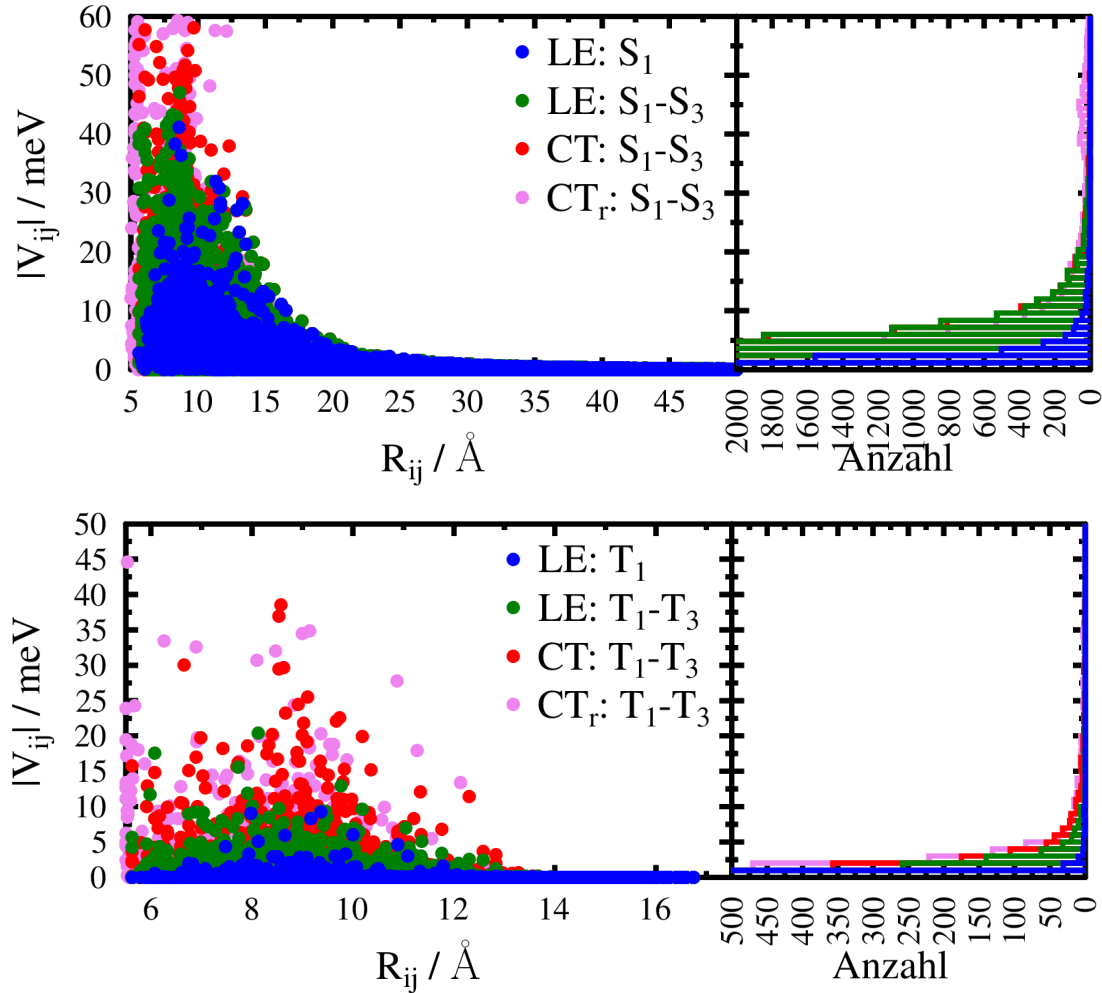


Abbildung 3.9.: Abstandsverteilung (links) und Häufigkeit (rechts) der Kopplungselemente von Alq₃: Vergleich zwischen den einzelnen Kopplungsschemata sowie der Berücksichtigung der drei angeregten Zustände S₁-S₃ bzw. T₁-T₃ des Moleküls für den Singulett- (oben) und Triplett-Transport (unten; jeweils berechnet auf CIS/SVP-Niveau für Schnapsschuss A mit 392 Molekülen).

3.3.3. Verteilung der Lageenergien

In diesem Abschnitt wird untersucht, welchen Einfluss die Lageenergien und deren Verteilung auf die Simulation der Exzitonendiffusion haben. In Kapitel 1.4 wurde bereits erläutert, wie die Lageenergien prinzipiell berechnet werden können. Zudem ist die technische Umsetzung und kalibrierende Berechnungen, um die Genauigkeit der Lageenergien einzuordnen, im Anhang A.2 zu finden.

Tabelle 3.9.: Standardabweichung $\sigma(\epsilon)$ der Lageenergieverteilung $P(\epsilon)$ für zwei verschiedene Schnappschüsse, berechnet für Singulett- und Triplett-Zustände, wobei nur der energetisch niedrigste Zustand S_1 bzw. T_1 ($n = 1$) und die drei Zustände S_1 - S_3 bzw. T_1 - T_3 ($n = 3$) berücksichtigt wurden.

Schnappschuss	$\sigma(\epsilon)_{n=1}$	$\sigma(\epsilon)_{n=1-3}$
A, S_n	115	171
B, S_n	136	211
A, T_n	80	137
B, T_n	68	145

Die Breite der Verteilung der Lageenergien ist generell für den Singulett-Transport mindestens 40 meV größer als für den Triplett-Transport (siehe Tab.3.9). Das Dipolmoment $\vec{\mu}(T_1)$ ist ähnlich orientiert, wie $\vec{\mu}(S_0)$, während $\vec{\mu}(S_1)$ stärker davon abweicht (siehe auch Kapitel C). Zur Berechnung der Lageenergien werden jeweils einem Molekül die Partialladungen eines angeregten Zustandes zugeordnet, während allen verbleibenden die Ladungen des Grundzustandes zugewiesen werden. Das elektrostatische Gesamtpotential dieser Konfiguration ist umso höher, je stärker die Orientierung der Dipolmomente voneinander abweichen. Sofern man in der Berechnung drei angeregte Zustände pro Molekül berücksichtigt, erhöht sich die Breite der Lageenergieverteilung um mindestens 60 meV. Auch dieser Effekt lässt sich durch die Orientierung der Dipolmomente verstehen, denn z.B. das des S_3 zeigt in eine gegenüber dem Grundzustand um ca. 90° gedrehte Richtung. Dies erhöht letztlich die interelektronische Wechselwirkungsenergie zusätzlich. Der abstandsabhängige Korrelationskoeffizient der Lageenergieverteilung, welcher in Anhang A.2 eingeführt wird, deutet auf eine sehr schwache bis keine Korrelation der Lageenergien (siehe Abb. 3.10). Dies ist insofern überraschend, als dass ähnliche Untersuchungen für den Ladungstransport in Alq_3 eine stark abstandsabhängige Korrelation ergeben haben [37]. Für nächste Nachbarn ist die Korrelation der Lageenergien von Kationen und Anionen des Ladungstransports relativ stark, strebt jedoch mit steigendem Abstand gegen null, insgesamt ist dort $C(R) \propto R^{-1}$ [37]. Für den Ladungstransport konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die Berücksichtigung von induzierten, atomaren Polarisierbarkeiten bei der Berechnung der Lageenergien zwar die Breite der Lageenergieverteilung erniedrigt [153], gleichzeitig aber die Korrelation zwischen nächsten Nachbarn erhöht [37]. Für

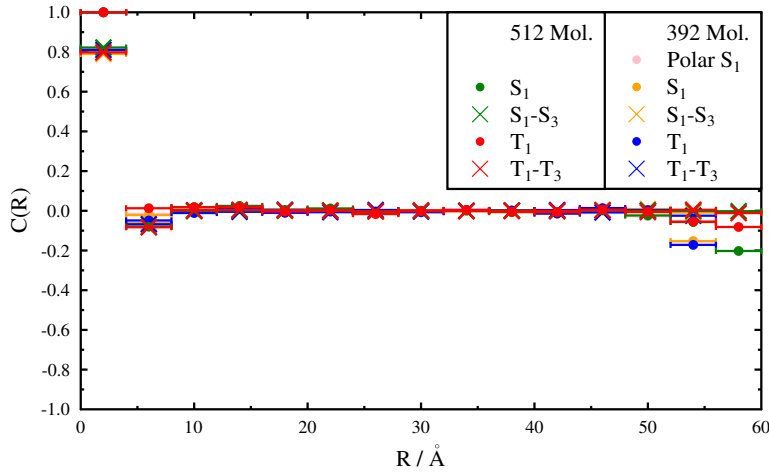


Abbildung 3.10.: Abstandsabhängige Korrelationsfunktion $C(R)$ der Lageenergien ϵ zweier Schnappschüsse A und B , berechnet mit Gleichung (A.18).

die hier untersuchten Exzitonen stellt sich heraus, dass der Einfluss von induzierten, atomaren Polarisierbarkeiten vernachlässigbar ist. Sowohl die Breite der Verteilung als auch die Korrelation zwischen den Lageenergien ändert sich dadurch nicht.

Der Unterschied könnte gerade in der Natur der untersuchten Quasipartikel liegen: Die geladenen Kationen und Anionen zeigen eine relativ starke, aber kugelsymmetrische Coulombwechselwirkung mit der Elektronendichte benachbarter, ungeladener Moleküle. Die Monopol-Dipol-Wechselwirkung ist dabei dominierend. Durch die Kugelsymmetrie ist diese weitestgehend unabhängig von der Orientierung des zentralen, geladenen Moleküls. Damit ähnelt sich das Potential nächster Nachbarn stark und die Korrelation ist für geringe Paarabstände ebenfalls hoch.

Die in dieser Arbeit untersuchten Exzitonen sind ungeladen, weisen aber ein Dipolmoment auf. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist zwar etwas schwächer als die Monopol-Dipol-Wechselwirkung, allerdings ist erstere stark von der Orientierung der Dipole zueinander abhängig, also nicht-kugelsymmetrisch [154]. In der amorphen Phase sollten viele Orientierungsmöglichkeiten nächster Nachbarn auftreten, so dass die Verteilung der elektrostatischen Energie nächster Nachbarn in Dipol-Dipol-Näherung breit verteilt sein sollte. Je breiter diese Verteilung ist, desto schwächer ist aber auch die Korrelation untereinander.

Die hier unabhängig vom Abstand gefundene, schwache Korrelation der elektrostatischen Energie steht im Gegensatz zu Untersuchungen von Novikov *et al.* [154]. Dort wurde die analytische Korrelationsfunktion $C(\phi, R)$ eines elektrostatischen Potentials

ϕ untersucht. Das betrachtete Potential wurde durch zufällig ausgerichtete Dipole auf einem kubischen Gitter erzeugt. Es konnte gezeigt werden, dass $C(\phi, R) \propto a \cdot R^{-1}$ ist, wobei a die Gitterkonstante und R der Abstand zwischen betrachteten Gitterpunkten ist. Dies bedeutet, dass eine starke Korrelation für nahe und eine geringe Korrelation des Potentials für entfernte Gitterpunkte gefunden wurde. Die dort geschilderte Erklärung ist, dass ein Großteil des Gesamtpotentials durch die weit entfernt liegenden Dipole erzeugt wird. Dadurch ähnelt sich das Potential nächster Nachbarn stark, da die entfernte Umgebung nahezu isotrop ist.

Dies kann einerseits bedeuten, dass in der hier untersuchten amorphen Phase das Gesamtpotential hauptsächlich durch nächste Nachbarn erzeugt wird, denn deren Verteilung ist stark anisotrop und erklärt die geringe Korrelation. Andererseits wird in Lit. 154 dargestellt, dass für nicht-reguläre Gitter, die Gültigkeit der analytischen Formel für $C(R)$ zusammenbricht.

Da die Korrelation der hier berechneten Lageenergien generell gering ist, können diese auch zufällig aus einer Gaußverteilung mit der gleichen Breite $\sigma(\epsilon)$ gezogen werden.

Es kann festgestellt werden, dass die zufällig aus einer Gaußverteilung gezogenen Lageenergien bezogen auf den Diffusionskoeffizienten dieselben Ergebnisse liefern wie die realistisch berechneten Lageenergien (siehe Tab. 3.10). Mit abnehmendem $\sigma(\epsilon)$ steigt der Diffusionskoeffizient an. Dies gilt für Singulett- und Triplett-Exzitonen gleichermaßen, da die „Energiewelt“ sukzessiv eingeebnet und damit homogener wird. Die im vorherigen Kapitel diskutierten Möglichkeiten, die Kopplungselemente zu bestimmen, werden ebenfalls in Tab. 3.10 verglichen. Die Singulett-Diffusionskoeffizienten sind nahezu unabhängig vom verwendeten Kopplungsmodell, was darauf hindeutet, dass hauptsächlich Übertragungen zu weit entfernten Molekülen den Transport bewirken, da die kurzreichweitigen CT-Korrekturen offensichtlich keinen Einfluss besitzen. Für den Triplett-Transport entstehen ausgeprägte Unterschiede: Mit nur einem Zustand T_1 ist der Diffusionskoeffizient zwei Größenordnungen kleiner als mit den drei Zuständen T_1 - T_3 . Die CT-Beiträge erhöhen den Koeffizienten dagegen nur um weniger als eine Größenordnung, da sie hauptsächlich die intramolekularen Kopplungselemente erhöhen. Der Einfluss auf den Diffusionskoeffizient ist dadurch gering, wie auch schon in Kapitel 3.2 am Beispiel der kristallinen Phase festgestellt wurde. Der Grund für diesen deutlichen Unterschied zwischen Singulett- und Triplett-Exzitonen liegt im Netzwerk, das durch die Kopplungselemente gebildet wird. Erstere ermöglichen durch die lange Reichweite der Kopplung direkt eine starke Ausbildung eines Netzwerkes. Die kurze Reichweite der Triplett-Kopplungselemente benötigt mindestens die drei angeregten Zustände des speziellen AlQ_3 -Moleküls um ein Netzwerk zu formieren. Die CT-Beiträge spielen in beiden Fällen eine geringere Rolle, für die Triplett-Exzitonen sind diese jedoch bedeutsamer, da die CT-Korrekturen für die intramolekularen Verknüpfungen sorgen. Die Triplett-Diffusionskoeffizienten sind generell mindestens zwei Größenordnungen kleiner als die korrespondierenden Singulett-Diffusionskonstanten. Im nachfolgenden Kapitel wird der Ursprung dieses Unterschieds analysiert.

Tabelle 3.10.: Diffusionskoeffizienten D (in cm^2/s) für den Singulett- und Triplett-Transport^a. Benutzt wurde die Marcus-Formel bei 300 K mit innerer Reorganisationsenergie gemäß den ADC(2)-Werten in Tab.3.5. Dargestellt ist sowohl der Einfluss der beiden Kopplungsmodelle LE und CT, als auch der Breite $\sigma(\epsilon)$ (in meV) der Lageenergien.

Zustände S_n bzw. T_n	$\sigma(\epsilon_T)$	D_T	$\sigma(\epsilon_S)$	D_S
$n = 1$ LE	80^b	$3.3 \cdot 10^{-13}$	115^b	$5.7 \cdot 10^{-9}$
$n = 1, 2, 3$ LE	137^b	$4.5 \cdot 10^{-11}$	171^b	$3.2 \cdot 10^{-8}$
$n = 1, 2, 3$ CT	137^b	$1.4 \cdot 10^{-10}$	171^b	$6.5 \cdot 10^{-8}$
$n = 1, 2, 3$ CT	142^c	$1.8 \cdot 10^{-11}$	180^c	$5.8 \cdot 10^{-9}$
$n = 1, 2, 3$ CT	68^c	$3.8 \cdot 10^{-9}$	84^c	$4.5 \cdot 10^{-7}$
$n = 1, 2, 3$ CT	0^c	$4.2 \cdot 10^{-8}$	0^c	$6.2 \cdot 10^{-6}$

^a Schnappschuss A bestehend aus 392 Alq_3 -Molekülen. ^b Lageenergien aus der elektrostatischen Wechselwirkung berechnet. ^c Lageenergien zufällig aus einer Gaußverteilung gezogen.

3.3.4. Reichweite der Kopplung

In diesem Kapitel wird untersucht, welche Kopplungselemente in Abhängigkeit ihres Paarabstands signifikant für die Diffusionssimulationen sind. Dies ist insbesondere für den Singulett-Transport von Bedeutung, da dort die Kopplungselemente langreichweitig sind. Um den Rechenaufwand zu minimieren ist es vorteilhaft nur die Kopplung zwischen jenen Paaren zu berechnen, die für den Transport physikalisch relevant sind. Weit entfernte Paare besitzen zwar generell kleine Kopplungselemente, jedoch sorgen diese für einen schnellen Anstieg der Diffusionslänge.

Singulett-Exzitonon weisen im Vergleich zu Triplett-Exzitonon normalerweise eine höhere Diffusionskonstante auf [45], da das Übergangsmatrixelement des Donors und Akzeptors im Triplett-Fall Spin-verbotene Übergänge enthält. Daraus ergibt sich auch die kürzere Reichweite der Triplett-Kopplungselemente. In diesem Abschnitt wird geklärt, inwiefern die verschiedenen Reichweiten der Singulett- und Triplett-Kopplungselemente, den Unterschied bezüglich der Diffusionskonstanten erklärt. Um diese Fragen zu beantworten wurde ein *cut-off* Radius definiert und die zunächst vollständige Paarliste mit Kopplungselementen schrittweise reduziert, d.h. in die resultierende Paarliste wurden nur jene Paare eingetragen, deren Abstand kleiner als der vorgegebene Radius ist. Die Transferraten wurden berechnet³ und die Diffusionskonstanten aus KMC-Simulationen extrahiert.

³Die Kopplungselemente wurden mit CT-Beiträgen aus den Ligandenfragmenten mit drei angeregten Zuständen S_1 - S_3 pro Molekül berechnet. J_B wurde für die FC-Zustandsdichte bei 300 K verwendet. Untersucht wurde Schnappschuss A mit 392 Alq_3 -Molekülen.

Tabelle 3.11.: Prozentualer Anteil N der Raten unter Verwendung eines *cut-off* Radius R , um die Länge der Paarliste zu reduzieren. Die Gesamtzahl der Raten beträgt 411503, sie wurden für den Schnappschuss A mit 392 Alq_3 -Moleküle berechnet. Für jeden *cut-off* sind die erhaltenen Diffusionskonstanten D_S des Singulett-Transports angegeben.

$R / \text{Å}$	8.5	15	20	25	30	35	40	50
$N / \%$	1.6	9	21	42	71	94	99	100
$D_S / 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$	0.07	2.4	4.9	6.5	8.1	8.4	8.6	9.7

Durch Verringerung des *cut-off* wird der Diffusionskoeffizient schrittweise verkleinert (Tab. 3.11). Er sinkt bis auf ein Viertel des ursprünglichen Werts ab, wenn der *cut-off* auf 15 Å reduziert wurde. Die Größenordnung des Diffusionskoeffizienten bleibt jedoch unverändert. Erst wenn der Radius bis auf 8.5 Å gesenkt wird, verringert sich D um zwei Größenordnungen. Die Konsequenz, die daraus gezogen werden kann, ist, dass die Transferschritte über weite Distanzen merklich zur Diffusion beitragen. Bei dem kleinsten *cut-off* sind nur noch 2 % der ursprünglichen Kopplungselemente in der Liste vorhanden.

Das Maximum der Häufigkeitsverteilung der Transferraten verschiebt sich durch den *cut-off* von 10^5 auf 10^8 s^{-1} (Abb. 3.11). Die Diffusionskonstante nimmt dabei ab, da gleichzeitig die damit zusammenhängende mittlere Sprunglänge reduziert wird. Die Verschiebung des Maximums der Transferratenverteilung lässt sich ebenfalls mit der reduzierten Sprunglänge erklären. Die besonders großen Transferraten ($> 10^{10} \text{ s}^{-1}$) sind bereits ohne *cut-off* mit relativ kurzen Sprunglängen verknüpft, insbesondere die maximal großen Transferraten stellen intramolekulare Transferschritte dar. Durch den *cut-off* werden die weiten Sprungmöglichkeiten entfernt, die aber kleinere Transferraten erzeugen. Da diese zunehmend entfallen, verkleinert sich die Häufigkeit entsprechender Übergangsraten.

Die Reduzierung der Sprunglänge verringert den Diffusionskoeffizienten. Unerwartet ist dabei, dass dieser Einfluss bis zu einem *cut-off* von 15 Å relativ gering ist. Erst darunter bricht die Diffusion merklich ein. Die Triplet-Exzitonen (deren Verteilung mit $V_{ij}(T_n)$ in Abb. 3.11 eingetragen ist) erlauben nur Transferschritte zu nächsten Nachbarn, was die Ausbildung eines weit verzweigten Netzwerkes verhindert. Die mittleren Sprunglängen sind bei einem *cut-off* von 8.5 Å sehr ähnlich zu den Triplet-Sprunglängen. Hinzu kommt der Effekt, dass die mittleren Raten des Triplet-Transports geringer sind. Zusammengefasst liefert dies die Erklärung für den Unterschied von drei Größenordnungen zwischen D_S und D_T für Alq_3 .

Es kann gefolgert werden, dass die Singulett-Exzitonen deutlich höhere Diffusionskoeffizienten aufweisen als Triplet-Exzitonen, da die zugänglichen Sprunglängen deutlich höher sind und somit ein stärker verzweigtes Netzwerk von Transferpartnern gebildet

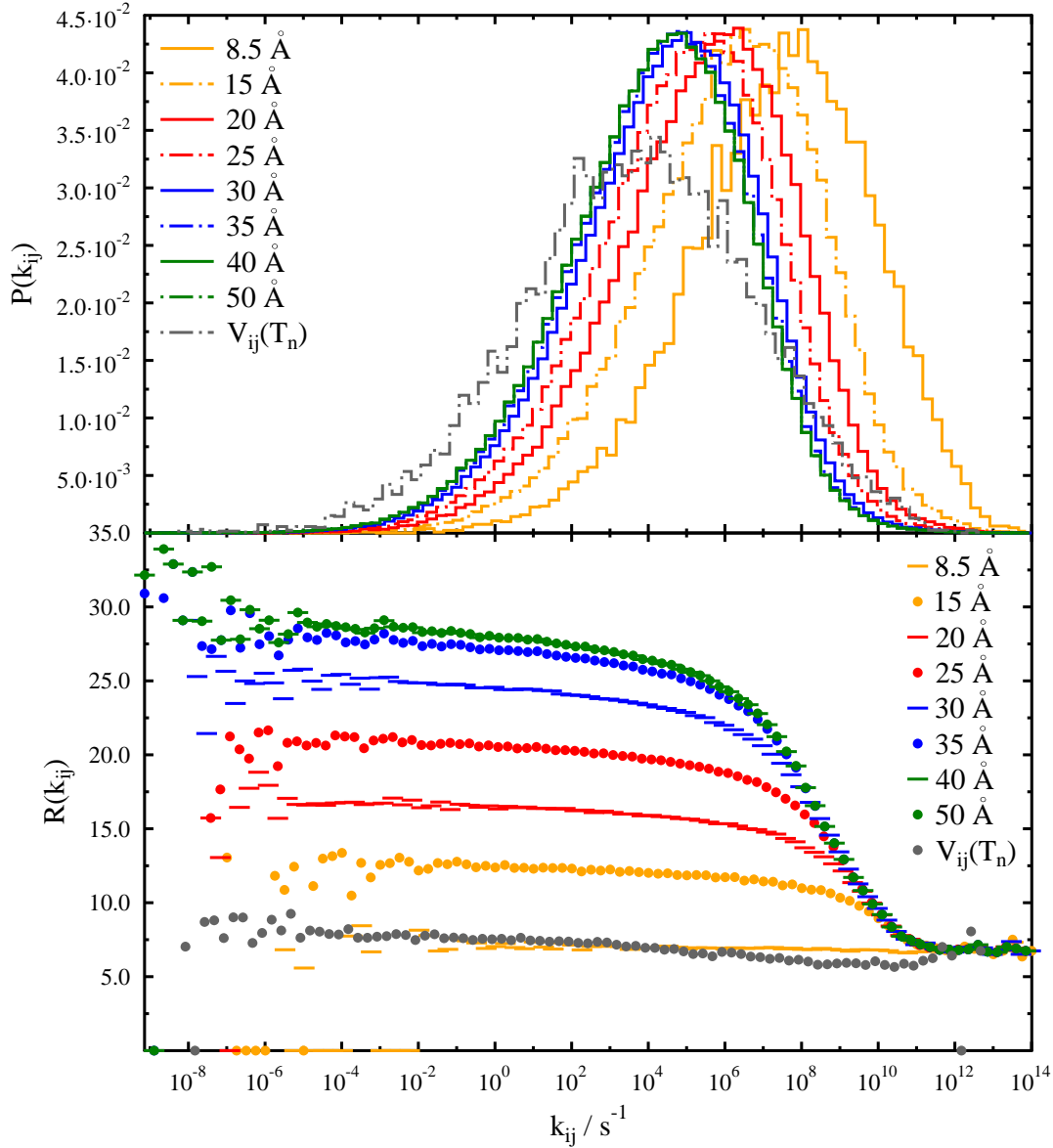


Abbildung 3.11.: Einfluss des *cut-off* der signifikanten Kopplungselemente auf die Häufigkeitsverteilung der Singulett-Transferraten (oben) und deren mittlere Sprunglänge (unten). $V_{ij}(T_n)$ bezeichnet dabei die Verteilungen, die unter Verwendung der Triplett-Kopplungselemente erhalten werden, bei ansonsten gleichen Bedingungen.

werden kann. Dies ist hauptsächlich auf das unterschiedliche Skalierungsverhalten des elektronischen Kopplungselementes zurückzuführen (Singulett R^{-3} vs. Triplett e^{-R}).

Um eine erste Abschätzung für Singulett-Diffusionskoeffizienten machen zu können, scheint es jedoch auszureichen den *cut-off* derart zu wählen, dass mindestens auch übernächste Nachbarn als Transferschritte zur Verfügung stehen.

3.3.5. Statistische Analyse und Interpretation der Diffusion

Die bisherigen Diskussionen zur Exzitonendiffusion basierten auf den Untersuchungen einzelner Schnappschüsse. In diesem Kapitel erfolgt eine statistische Auswertung von insgesamt elf Schnappschüssen (C). Diese Schnappschüsse stammen aus einer kontinuierlichen MD-Simulation in der die Schnappschüsse im zeitlichen Abstand von 40 ps aufgenommen wurden [30]. Anhand dieser Schnappschüsse werden die Unterschiede der vorgestellten Näherungen für die FC-Zustandsdichte J analysiert.

Tabelle 3.12.: Verteilung der Lageenergien $\sigma(\epsilon)$ der drei Zustände des Alq_3 in 11 Schnappschüssen einer MD-Simulation. Gegeben ist die Standardabweichung $\sigma(\epsilon)$ in eV der absoluten Lageenergien. Die beiden letzten Zeilen enthalten Mittelwert und Standardabweichung aller Schnappschüsse.

Nr. / Lagen	Singulett				Triplett			
	$S_{1,2,3}$	S_1	S_2	S_3	$T_{1,2,3}$	T_1	T_2	T_3
1	0.246	0.179	0.153	0.233	0.165	0.086	0.124	0.099
2	0.244	0.161	0.158	0.226	0.168	0.084	0.130	0.105
3	0.246	0.173	0.159	0.224	0.166	0.086	0.126	0.103
4	0.243	0.168	0.156	0.225	0.168	0.085	0.127	0.105
5	0.246	0.168	0.155	0.230	0.165	0.079	0.123	0.102
6	0.246	0.166	0.160	0.229	0.170	0.088	0.129	0.103
7	0.247	0.169	0.160	0.223	0.166	0.084	0.124	0.100
8	0.244	0.172	0.155	0.225	0.173	0.089	0.133	0.104
9	0.240	0.164	0.155	0.225	0.164	0.085	0.124	0.100
10	0.241	0.167	0.152	0.226	0.171	0.089	0.132	0.107
11	0.247	0.174	0.161	0.227	0.169	0.086	0.131	0.103
$\bar{\sigma}(\epsilon) / \text{eV}$	0.245	0.169	0.157	0.227	0.168	0.085	0.128	0.103
$\sigma(\bar{\sigma}(\epsilon)) / \text{eV}$	0.002	0.005	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.002

Lageenergieverteilung

Die Breite der Lageenergieverteilung sind für alle elf Schnappschüsse C sehr ähnlich, und deren Mittelwerte korrespondieren für Singulett- und Triplett-Exzitonen gut zu den bisher diskutierten Schnappschüssen A und B (Tab. 3.12). Die Standardabweichung von $\bar{\sigma}(\epsilon)$ liegt im unteren meV Bereich und es kann somit davon ausgegangen werden, dass die bislang gewonnenen Erkenntnisse einzelner Schnappschüsse keine statistischen Sonderfälle darstellen.

Es wird deutlich, dass die Breite der Lageenergieverteilung stark von der Orientierung des Dipolmoments im angeregten Zustand relativ zum Grundzustand abhängt. Beim Übergang zu drei Lagen pro Alq_3 -Molekülen erhöht sich $\sigma(\epsilon)$ deutlich, da σ des S_3 und des T_2 größer sind, als die der verbleibenden Zustände. Dies liegt hauptsächlich an der bereits angesprochenen Änderung des Dipolmoments dieser beiden Zustände relativ zum Grundzustand.

Der zeitabhängige Diffusionskoeffizient

Es wurden KMC-Simulationen unter Verwendung der elf Schnappschüsse von Alq_3 durchgeführt. Dabei wurden die drei beschriebenen Modelle der Zustandsdichte J unter Berücksichtigung der Lageenergien verwendet. Pro Schnappschuss wurde die Varianz des Ortes in Abhängigkeit der Zeit aufgezeichnet und jeweils über 1000 Durchläufe gemittelt. Der relative Fehler der hier diskutierten Resultate ist damit kleiner als 5%. Die Auftragung des zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten zeigt, dass normale Diffusion vorliegt, sobald der Koeffizient konstant ist (Abb. 3.12). Innerhalb dieses Zeitfensters wurde in durch einen potentiellen Fit der Varianz des Ortes gegen die Zeit die Diffusionskonstante bestimmt. Die extrahierten Diffusionskonstanten $D(\infty)$ sind deshalb der normalen Diffusion im Langzeitlimit zuzuordnen. Anhand von Abb. 3.12 wird deutlich, dass dieses normale Regime für den Triplett-Transport erst nach 1 s erreicht wird und damit nicht mehr innerhalb der Lebensdauer des Triplett-Exzitons von $\tau = 25 \cdot 10^{-6}$ s liegt [45]. Dieses Verhalten ist prinzipiell beim Vergleich mit experimentellen Referenzwerten zu berücksichtigen. Im Fall des Triplett-Transports sind die experimentellen Diffusionskonstanten dem dispersiven Regime zuzuordnen [45]. Ein sinnvoller Vergleich zwischen Experiment und Simulation ist deshalb nur mit dem dispersiven Diffusionskoeffizient möglich. Dieser kann lediglich als Grenzwert $D(\tau)$ zur Zeit der Lebensdauer τ abgeschätzt werden, da der Koeffizient im dispersiven Regime nicht konstant ist. Der Triplett-Diffusionskoeffizient zeigt lediglich unter Verwendung von J_J normales Verhalten innerhalb der Lebensdauer an (Abb. 3.12). Die Tatsache, dass im Experiment dispersiver bzw. anomaler Triplett-Transport für Alq_3 gefunden wird [45], deutet darauf hin, dass hier das Jortner-Bixon-Modell J_J falsche Transportcharakteristika vorhersagt. Dies steht im Gegensatz zu J_B und J_M , die in diesem Zeitbereich anomales Verhalten korrekt vorhersagen. Im Singulett-Transport ist die Abschätzung von $D(\tau)$ nicht notwendig, da der zeitabhängige Diffusionskoeffizient für alle drei Modelle der FC-Zustandsdichte

Tabelle 3.13.: Mittlere Triplett- und Singulett-Diffusionskonstanten (D_T , D_S) unter Verwendung der drei möglichen Approximationen für die FC-Zustandsdichte J^a . Es wurde über elf Schnappschüsse gemittelt^b. Es wurden die Lageenergieverteilungen gemäß Tab. 3.12 verwendet. Die experimentellen Daten sind Lit. 45, 120 und 121 entnommen.

Ratengl.	$D_T(\tau) / \text{cm}^2/\text{s}$	$D_T(\infty) / \text{cm}^2/\text{s}$	$D_S(\infty) / \text{cm}^2/\text{s}$
J_B	$> 5 \cdot 10^{-10}$	$1.8 \pm 1.3 \cdot 10^{-12}$	$6.4 \pm 4.6 \cdot 10^{-4}$
J_J	$> 1 \cdot 10^{-7}$	$4.4 \pm 2.6 \cdot 10^{-8}$	$5.6 \pm 2.2 \cdot 10^{-3}$
J_M	$> 7 \cdot 10^{-10}$	$6.7 \pm 4.4 \cdot 10^{-12}$	$9.5 \pm 6.1 \cdot 10^{-7}$
Exp.	$8 \pm 5 \cdot 10^{-8}$		$1.2 \pm 0.8 \cdot 10^{-5}$ $2.6 \cdot 10^{-4}$

^a $T = 300$ K, J_B : $\lambda_o^S = 0.098$ eV, $\lambda_o^T = 0.037$ eV, J_J : $S^S = 7.98$, $\hbar\omega^S = 0.0952$ eV, $S^T = 6.24$, $\hbar\omega^T = 0.1203$ eV, J_M : $\lambda^T = 0.756$ eV, $\lambda^S = 0.911$ eV.

^b Elf Schnappschüsse C bestehend aus 512 Alq₃-Molekülen.

innerhalb der Singulett-Lebensdauer von $\tau = 16 \cdot 10^{-9}$ s [120] gegen einen konstanten Grenzwert $D(\infty)$ strebt und normales Verhalten zeigt.

Aus den Diskussionen der FC-Zustandsdichte in Kapitel 3.1.5 wurde der allgemeine Verlauf $J_B > J_J > J_M$ deutlich. Dies gilt für den Triplett- als auch den Singulett-Transport und man würde für die Diffusionskoeffizienten $D(\infty)$ dieselbe Reihenfolge erwarten. Diese unterscheiden sich jedoch von dieser Vorhersage (Tab. 3.13). Im Singulett-Transport ist die erwartete Reihenfolge nahezu gewährleistet, lediglich unter Verwendung von J_J wird ein Diffusionskoeffizient erhalten, der verglichen mit J_B um eine Größenordnung erhöht ist. Der durch J_B erhaltene Diffusionskoeffizient stimmt dabei sehr gut mit den experimentellen Referenzwerten überein.

Im Triplett-Transport ist die Reihenfolge der Diffusionskoeffizienten stark verändert gegenüber den Erwartungen. Insbesondere ist unerwartet, dass $D(\infty)$ unter Verwendung von J_B und J_M jeweils ca. 10^{-12} cm²/s und damit vier Größenordnungen kleiner als mit J_J ist (Tab. 3.13). Überraschend ist dabei auch, dass J_B sogar einen etwas kleineren Diffusionskoeffizienten vorhersagt als J_M . Aufgrund des anomalen Transportverhaltens (innerhalb der Lebensdauer) eignet sich lediglich $D(\tau)$ zum Vergleich mit dem experimentell bestimmten Referenzwert. Die Verwendung von J_J liefert dabei die beste Übereinstimmung, was jedoch eingeschränkt werden muss, da dort eine falsche Transportcharakteristik, nämlich normales Diffusionsverhalten, vorhergesagt wird. Die Diffusionskoeffizienten $D(\tau)$ der Modelle J_B und J_M sind etwa zwei Größenordnungen kleiner als der experimentelle Referenzwert. Allerdings wurde der experimentell bestimmte Wert unter der Annahme bestimmt, dass eine normale Diffusionsgleichung gültig ist. Somit ist ein direkter Vergleich der Triplett-Diffusionskonstanten zwischen Experiment und Simulation schwierig. Die gefundenen Abweichungen sind dadurch noch akzeptabel.

3. Exzitonendiffusion in Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)

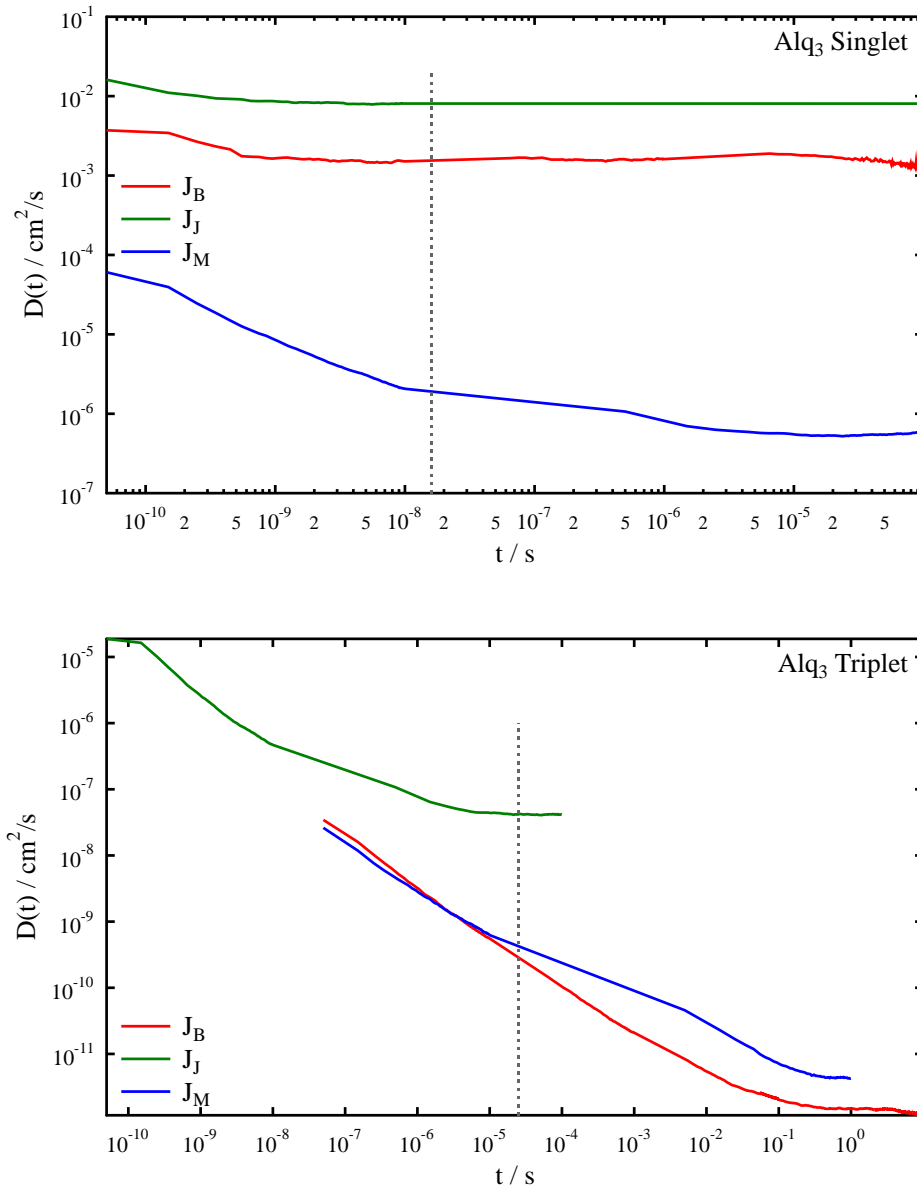


Abbildung 3.12.: Zeitabhängige Diffusionskoeffizienten exemplarischer Simulationen für den Singulett- (oben) und Triplett-Transport (unten) bei 300 K. Die Lebensdauern sind als graue Linien eingezeichnet.

Näherungsweise Bestimmung der Diffusionskonstanten

In Kapitel 2.2 wurde vorgestellt, dass für die Diffusion eines Teilchens auf einem periodischen Gitter die Diffusionskonstante gemäß $D = \langle R \rangle^2 \cdot \langle k \rangle$ analytisch berechnet werden kann, sofern nur Übergänge zu nächsten Nachbarn möglich sind. In diesem Fall entspricht die mittlere Sprunglänge $\langle R \rangle$ der Gitterkonstanten und die mittlere Übergangsrate $\langle k \rangle$ ist ebenfalls fest vorgegeben. Könnte man den Diffusionskoeffizienten für das hier untersuchte Alq_3 -System unter Verwendung der echten Mittelwerte (siehe Abb. 3.13) mit obiger Formel abschätzen, wären die KMC-Simulationen nicht zwingend erforderlich und die Rechenzeit reduzierbar. Es resultiert für J_B $D_S = (26 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} = 6.76 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $D_T = (7 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} = 4.9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Lediglich der Triplett-Wert steht gut mit dem experimentellen Vergleichswert in Tab. 3.13 in Einklang. Allerdings erhält man mit dieser Formel keine Information über die Anomalität des Transports, so dass die Verwendung der Näherungsformel zur Charakterisierung des Exzitonentransports nicht zu empfehlen ist.

Diffusionslängen

Zusammen mit den Lebensdauern ergibt sich für das Singulett-Exziton in Alq_3 eine Diffusionslänge⁴ von $R_S = 32 \text{ nm}$ und für das Triplett-Exziton eine Länge von $R_T = 14 \text{ nm}$. Die berechnete Singulett-Diffusionslänge stimmt sehr gut mit einem experimentellen Referenzwert von $30 \pm 15 \text{ nm}$ überein [123]. Die experimentelle Triplett-Diffusionslänge beträgt $R_T = 14 \pm 9 \text{ nm}$ [45] und stimmt im Rahmen des Fehlers gut mit dem hier präsentierten Ergebnis überein. Die Singulett-Exzitonen besitzen eine geringfügig größere Diffusionslänge, da sie trotz kürzerer Lebensdauer aufgrund der erhöhten Reichweite der elektronischen Kopplung schneller diffundieren können. Trotz allem sind die Diffusionslängen von Singulett- und Triplett-Exzitonen vergleichbar, was durch die deutlich längere Lebensdauer der Triplett-Zustände bedingt wird.

Interpretation des zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten

Um zu verstehen, warum die extrahierten Diffusionskonstanten sich stark für die drei Modelle der FC-Zustandsdichte unterscheiden, und weshalb diese von den Erwartungen für den Singulett- und Triplett-Transport abweichen, werden die Häufigkeitsverteilungen der Transferraten herangezogen (Abb. 3.13). Sie sind ein Maß für die Wartezeitverteilung während des Transferprozesses und können deshalb das normale bzw. anomale, subdiffusive Verhalten charakterisieren, wie in Kapitel 2.3 gezeigt wurde. In Abbildung 3.13 sind zusätzlich zu den Transferraten die korrespondierenden mittleren Sprunglängen aufgetragen, die zur Interpretation der gefundenen Ergebnisse beitragen.

⁴Die Diffusionslängen ergeben sich aus der Formel $R = \sqrt{D \cdot \tau}$ und wurden mit den J_B -Werten für $D(\infty)$ bzw. $D(\tau)$ aus Tab. 3.13 berechnet.

3. Exzitonendiffusion in Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)

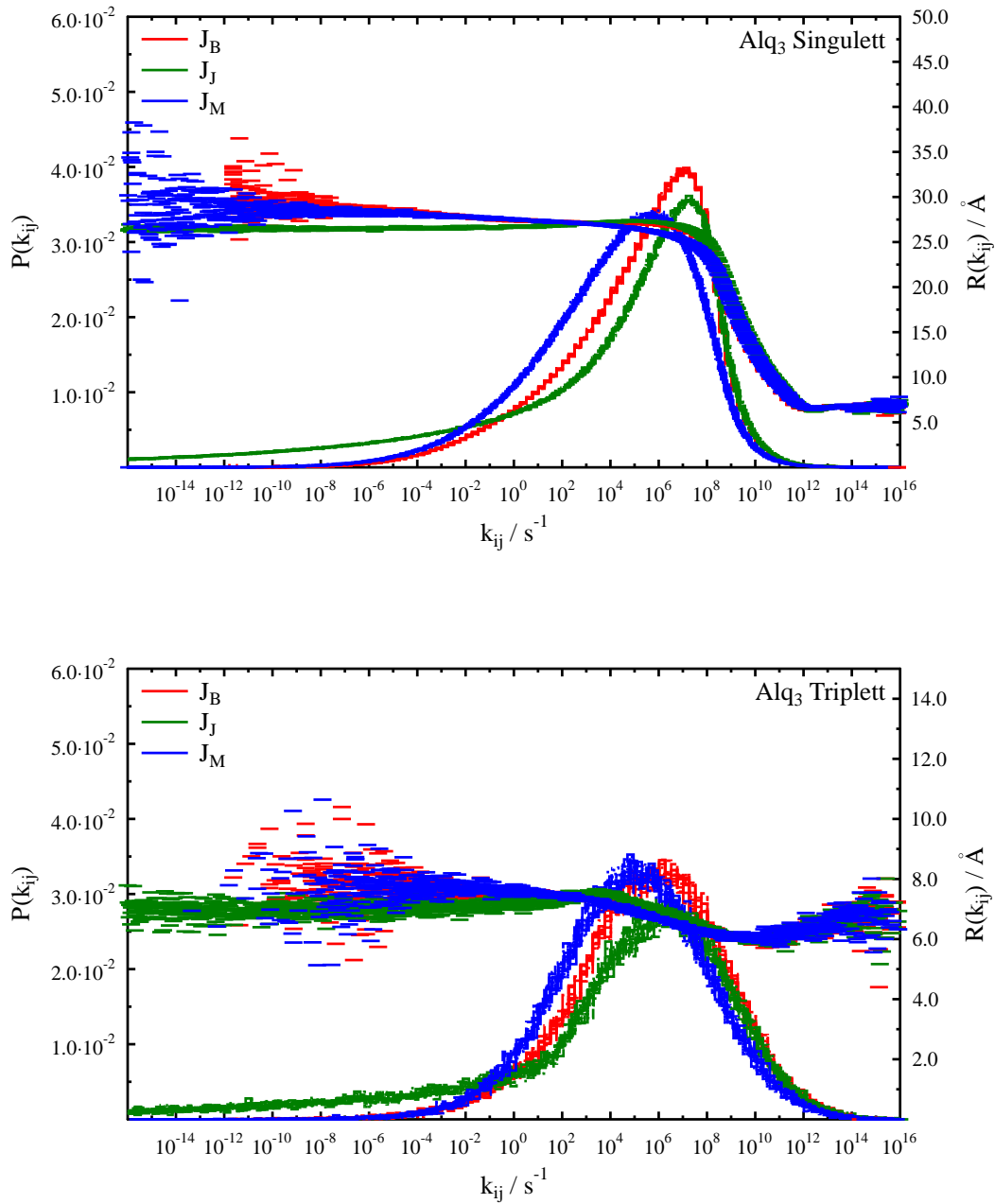


Abbildung 3.13.: Häufigkeitsverteilungen der Singulett- und Triplett-Transferraten bei 300 K sowie die dazugehörige mittlere Sprunglänge der elf Schnappschüsse C .

Im Singulett-Transport korrespondieren zu allen Raten mit $k < 10^9 \text{ s}^{-1}$ mittlere Sprunglängen von 25-30 Å, für $k > 10^{12} \text{ s}^{-1}$ sinkt diese auf 5-7 Å unabhängig vom J-Modell. Der Bereich hoher Transferraten kann somit eindeutig den intramolekularen Übergängen zugeordnet werden. Bezüglich der Transferratenverteilung zeigen J_B und J_J ein ähnlich scharfes Profil auf, mit einem Maximum bei jeweils 10^8 s^{-1} . Das Profil von J_M ist etwas breiter mit einem Maximum bei 10^6 s^{-1} , was den geringeren Diffusionskoeffizienten von J_M bereits hinreichend erklärt. Auffällig ist, dass unter Verwendung von J_J besonders kleine Raten $k < 10^4 \text{ s}^{-1}$ akkumuliert auftreten. Dies wird durch den rapiden Abfall von J_J für negative $\Delta\epsilon$ verursacht. Im KMC-Algorithmus werden kleine Übergangsraten mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit ausgewählt als große. Da durch J_J besonders kleine Raten gehäuft auftreten, werden diese seltener ausgewählt. Diese stehen jedoch in direkter Verbindung zu Transferschritten mit besonders großer Übergangsrate und Wahrscheinlichkeit. Die Hin- und Rückraten unterscheiden sich deshalb deutlich voneinander, so dass sich eine Vorzugsrichtung innerhalb der gewählten Übergänge für $\Delta\epsilon > 0$ ergibt. Die Diffusion wird mit J_J dadurch künstlich beschleunigt und liefert somit einen größeren Wert für D als J_B , obgleich die Werte für J_B im relevanten Lageenergiebereich stets größer sind. Die Hin- und Rückraten unterscheiden sich unter Verwendung von J_B nicht derart stark, so dass sie, von der Wahrscheinlichkeit aufzutreten betrachtet, stärker in Konkurrenz zueinander stehen. Die Bildung einer Vorzugsrichtung wird dadurch nicht begünstigt.

Im Triplett-Fall verlaufen die Häufigkeitsverteilungen der Transferraten zwar ähnlich wie schon im Singulett-Transport, allerdings sind die Profile symmetrischer und, bedingt durch die kurze Reichweite der Transferintegrale, deutlich breiter als im Singulett-Fall (Abb. 3.13, unten). J_J erzeugt wieder eine Anhäufung besonders kleiner Übergangsraten. Die spezielle Verteilung von J_J sorgt wieder für eine künstliche Beschleunigung der Triplett-Exzitonen, so dass $D(\infty)$ für dieses Modell vier Größenordnungen höher ist, verglichen mit J_B und J_M . Um die Unterschiede zum Singulett-Transport zu verstehen, ist die mittlere Sprunglänge von Bedeutung. Sie liegt im Triplett-Fall bei maximal 8 Å und ist damit deutlich kleiner, wodurch nur ein limitiertes, intermolekulares Netzwerk aufgebaut werden kann. Die dazu konkurrierenden, intramolekularen Transferlängen von 6 Å treten bei Raten von etwa 10^{10} s^{-1} auf. Das J_B und J_M im Triplett-Transport ähnliche Diffusionskoeffizienten zeigen, obwohl der Integralwert für J_B bis zu einer Größenordnung höher ist, kann durch die Kombination von Transferlänge und Ratenverteilung erklärt werden. Von den erhöhten Werten in J_B sind hauptsächlich die intramolekularen Sprünge betroffen, bei 10^{10} s^{-1} besitzen die Übergangsraten von J_B eine höhere Häufigkeit. Die intramolekularen Sprünge werden dort mit erhöhter Wahrscheinlichkeit auftreten, tragen aber nicht zur Diffusion bei, wodurch diese verlangsamt wird. Der intramolekulare Prozess konkurriert aufgrund der ähnlichen Sprunglängen für die Triplett-Exzitonen viel stärker mit den intermolekularen Prozessen. Dies ist natürlich ein Spezialfall des Alq_3 aufgrund der speziellen molekularen Form mit drei Liganden.

Insgesamt kann aus den durchgeführten Transportsimulationen gefolgert werden: Zur Vorhersage der Exzitonentransporteigenschaften eignet sich vor allem die Verwendung

von J_B , sowohl im Singulett- als auch Triplett-Transfer. J_B liefert adäquate Resultate zur Abschätzung des Diffusionskoeffizienten und zeigt gleichzeitig die korrekten Transportcharakteristika, insbesondere die Anomalität des Triplett-Transports innerhalb der Lebensdauer des Exzitons. Im Triplett-Fall werden die Exzitonen unter Verwendung von J_B aufgrund der speziellen Struktur des Alq₃ mit drei Liganden allerdings gebremst. J_J ist generell nicht für Exzitonen-Transportsimulationen geeignet, da unphysikalische Anhäufungen kleiner Transferraten erzeugt und dadurch falsche Transportcharakteristika vorhersagt werden, was insbesondere am Beispiel des Triplett-Transfer deutlich wird. J_M liefert die richtigen Transportcharakteristika, d.h. für den Triplett-Transport zeigen sie anomales Verhalten innerhalb der Lebensdauer. J_M liefert jedoch generell zu kleine Werte für die FC-Zustandsdichte und damit zu kleine Diffusionskoeffizienten. Zur Charakterisierung neuer Materialien sollte J_B zur Simulation und Vorhersage des Diffusionsverhalten herangezogen werden. Um diese mit experimentellen Referenzwerten zu vergleichen, muss in jedem Fall die Lebensdauer des Exzitons als limitierende Größe des Transportverhaltens berücksichtigt werden.

Anomale Triplett-Diffusion

Bässler *et al.* beschäftigten sich bereits in den 1980er Jahren eingehend mit Transportsimulationen von Exzitonen und Ladungsträgern [13–15]. In Lit. 13 wurde der Triplett-Exzitonentransport simuliert. Als Grundlage diente ein einfaches kubisches Gitter, die Übergangsraten wurden mit der Miller-Abrahams-Näherung berechnet und die Lageenergieverteilung entstammten einer Gaußverteilung. Es wurden verschiedene Simulationen durchgeführt, wobei das Verhältnis von energetischer Unordnung $\sigma(\epsilon)$ zur thermischen Energie $k_B T$ variiert wurde. Der dort gefundene, zeitliche Verlauf des Diffusionskoeffizienten ähnelt dem hier gefundenen Verhalten (Abb. 3.12), d.h. zu Anfang ist der Transport subdiffusiv und wechselt dann nach erfolgter energetischer Äquilibrierung ins normale Regime. Es wurde eine empirische Formel für die Dispersivität α von Triplett-Exzitonen gefunden [13]:

$$\alpha^{-1} = \left(\frac{\sigma(\epsilon)}{4k_B T} \right)^2 + 1 \quad (3.1)$$

Für sehr hohe Temperaturen strebt $\alpha \rightarrow 1$ und die Diffusion ist nicht-dispersiv, da die thermische Energie deutlich größer als $\sigma(\epsilon)$ ist. Die „Energielandschaft“ wird dadurch homogen (vgl. mit $\sigma(\epsilon) \rightarrow 0$), so dass das Grenzwertverhalten von Gl. (3.1) physikalisch sinnvoll ist. Für den Triplett-Transport in Alq₃ ergäbe sich unter Gültigkeit von Gl. (3.1) eine Dispersivität von $\alpha = 0.27$ bei 300 K. Im Zeitbereich bevor das normale Regime erreicht wird, ergeben sich durch Fits an den Diffusionskoeffizienten der hier durchgeführten Simulationen für J_B , J_J und J_M mittlere Werte für α von 0.54, 0.62 und 0.54. Diese sind mindestens zwei mal größer, als das von Bässler vorhergesagte Ergebnis. Die hier gefundene Dispersivität der Triplett-Exzitonen in Alq₃ ist geringer in dem Sinne, als dass α näher an 1 ist, dem Wert der normalen (nicht-dispersiven) Diffusion. Die Unterschiede

zur Arbeit von Bässler liegen einerseits in der Ratenapproximationen und andererseits ist das von Bässler verwendete Gitter hochgeordnet. Dass die Lageenergien bei Bässler einer Gaußverteilung entstammen, sollte von untergeordneter Bedeutung sein, wie bereits in Kapitel 3.3.3 gezeigt wurde. Die Hypothese lautet, dass die Ratenapproximation die Dispersivität hauptsächlich beeinflusst. Testsimulationen mit dem Alq_3 -System unter Verwendung der Miller-Abrahams-Übergangsrate⁵ ergeben jedoch einen Wert $\alpha = 0.56$, was diese These eindeutig widerlegt. Läge stattdessen der Ursprung der Abweichung bzgl. α an der zusätzlichen Unordnung im Gitter und der damit verbundenen Kopplungselemente, so müsste die Dispersivität im hier untersuchten System aber deutlich größer (und $\alpha \ll 0.27$) sein. Da dies nicht der Fall ist, kann gefolgert werden, dass sich Gl. (3.1) einer physikalisch plausiblen Erklärung entzieht. Andererseits wurde in späteren Arbeiten gezeigt, dass zusätzliche Anisotropie im Gitter und erhöhte energetische Unordnungen im Fall von thermisch aktivierten Übergängen, wie es auch in der Marcus-Gleichung der Fall ist, die Diffusivität erhöht und die Dispersivität verringert wird (α wird größer) [155]. Da die Beziehung $D(t) \sim t^{1-\alpha}$ nur eine vereinfachte Näherung darstellt [155], wird eine einfache analytische Formel zur Berechnung von α aus $\sigma(\epsilon)$ und T schwer ableitbar sein. Das Zusammenspiel von Übergangsrate, energetischer Unordnung, Temperatur und Anisotropie in Gitter und Kopplungselementen erscheint zu komplex, um es auf eine einfache Formel zu reduzieren. Ein Nachteil an den Arbeiten in Lit. 13 ist der geringere Bezug zu echten Systemen. Das geordnete Gitter und die einfach exponentiell verteilten Kopplungselemente in der Miller-Abrahams-Übergangsrate stehen in keiner direkten Beziehung zu charakteristischen Eigenschaften von realistischen, amorphen Materialien. Diese Einschränkung des geordneten Gitters wurde in der vorliegenden Arbeit durch die Verwendung von realistischen Morphologien behoben.

⁵Die Übergangsrate genügt dann der Formel $k_{ij} = 2\pi/\hbar \cdot |V_{ij}| \cdot \exp(-[|\Delta\epsilon_{ij}| - \Delta\epsilon_{ij}]/2k_B T)$.

4. Exzitonendiffusion in amorphem 4,9-Bis(triphenyl-silyl)dibenzofuran

Das 4,9-Bis(triphenyl-silyl)dibenzofuran (BTPS-DBF) (Abb. 4.1) wird in organischen Leuchtdioden (OLEDs) als Wirt-Molekül eingesetzt [35]. An den zentralen DBF-Kern sind zwei Triphenyl-silyl-Einheiten geknüpft, die dafür sorgen, dass das Molekül nur schlecht kristallisiert und bevorzugt amorphe Strukturen ausbildet [35]. Aufgrund seines kleinen Dipolmoments, das sich auch im angeregten Zustand nur geringfügig ändert, ist dieses Molekül ein Beispiel für ein System mit einer geringen energetischen Unordnung. Die schmale Lageenergieverteilung und die Tatsache, dass bereits MD-Simulationen zur Morphologie vorlagen, motivierten die vorliegenden Untersuchungen. Da das Wirt-Molekül selbst nicht als Emitter fungiert, wird es oft mit Triplett-Emittern dotiert. Es ist wünschenswert, dass die Ladungsträger vornehmlich auf dem Emitter rekombinieren und die dort gebildeten Exzitonen *nicht* durch das Material diffundieren. In diesem Zusammenhang ist es notwendig, dass die Exzitonen des Wirt-Moleküls energetisch oberhalb der des Emitters liegen, damit der Energietransfer hauptsächlich von Wirt zu Emitter verläuft.

Sowohl Elektron als auch Loch sind zwar auf dem DBF-Kern lokalisiert, allerdings konnte in Ladungstransportsimulationen gezeigt werden, dass die partielle Elektronendichteverteilung auf den Triphenyl-Einheiten, für die korrekte Beschreibung des Transportverhaltens wichtig ist [35]. Da das Exziton ebenfalls auf dem DBF-Kern lokalisiert ist, wäre ein ähnlicher Effekt insbesondere für Triplett-Exzitonen zu erwarten. In den vorgestellten Diffusionssimulationen wurde als Kopplungseinheit jedoch nur der DBF-Kern in Betracht gezogen. Dies geschah vor allem im Hinblick auf die Rechenzeit. Experimentelle Vergleichswerte für Diffusionskonstanten der Exzitonen liegen nicht vor. Deshalb können die hier präsentierten Ergebnisse lediglich als Vorhersage interpretiert werden, die experimentelle Validierung ist noch offen.

4.1. Photophysikalische Eigenschaften

4.1.1. Übergangsenergien

Die folgende Diskussion der Übergangsenergien bezieht sich zunächst auf Berechnungen mit der ADC(2)-Methode als Referenz. Im darauffolgenden Unterabschnitt werden einige methodische Aspekte angesprochen. Die niedrigsten beiden Singulett-Übergänge des

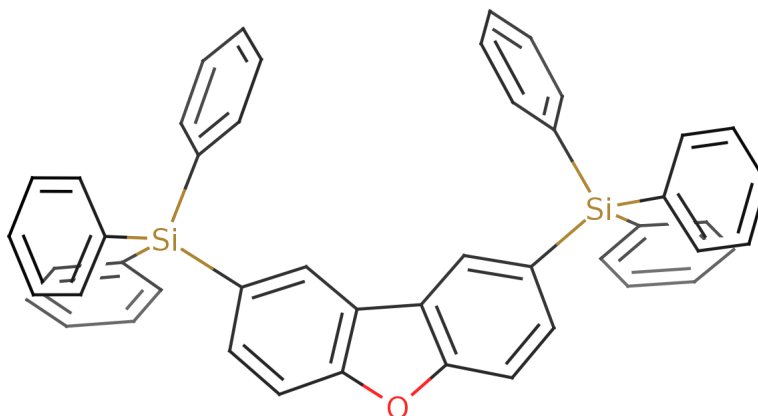


Abbildung 4.1.: Struktur von 4,9-Bis(triphenyl-silyl)dibenzofuran (BTPS-DBF)

C_s -symmetrischen BTPS-DBF sind auf dem DBF-Kern lokalisiert und energetisch von den folgenden Zuständen um mindestens 0.3 eV separiert (Tab. 4.1). Die energetisch folgenden angeregten Zustände lassen sich den Phenyl-Einheiten des Moleküls zuordnen. Die Zustände S_1 und S_2 können jeweils als $\pi \rightarrow \pi^*$ charakterisiert werden. Der S_1 -Zustand ist ein HOMO-1 \rightarrow LUMO-Übergang (siehe Abb. 4.2) und transformiert deshalb wie die irreduzible Darstellung A' . Er weist eine relativ geringe Oszillatorstärke auf. In der vertikalen Anregung besitzt der S_2 -Zustand dagegen die größte Oszillatorstärke. Als HOMO \rightarrow LUMO-Übergang (siehe Abb. 4.2) transformiert dieser Zustand wie die irreduzible Darstellung A'' . Der niedrigste Triplett-Übergang ist ebenso wie der S_2 ein HOMO \rightarrow LUMO-Übergang der irreduziblen Darstellung A'' , lokalisiert auf dem DBF-Kern. Die nächst höheren Triplett-Zustände sind um fast 0.5 eV davon separiert und lassen sich wieder den Phenyl-Einheiten zuordnen. Für die Transportsimulationen bedeutet dies generell, dass der DBF-Kern als zentrale Kopplungseinheit betrachtet werden kann. Die Oszillatorstärke des $S_1(A')$ -Zustandes ist zwar gering, jedoch könnte der $S_2(A'')$ -Zustand durch vibronische Effekte die Kopplung verstärken. Derartige Effekte wurden in der Berechnung nicht explizit berücksichtigt, und es wurde für den Singulett-Transport vereinfacht davon ausgegangen, dass dieser ausschließlich über den S_1 -Zustand vermittelt wird.

Aus den Strukturen der angeregten Zustände sind die Emissionsenergien zugänglich. Für die beiden Singulett-Emissionsübergänge gelten prinzipiell dieselben Aussagen, wie bereits für die vertikalen Anregungsenergien aus dem Grundzustand. Energetische Reihenfolge und Charakter der beiden Zustände verändern sich nicht, was auch an den Oszillatorstärken erkennbar ist. Dasselbe gilt auch für den angeregten Triplett-Zustand.

Tabelle 4.1.: Vertikale Anregungsenergien ΔE und Oszillatorstärken f der wichtigsten Übergänge des BTPS-DBF mit verschiedenen Methoden und einer SV(P)-Basis berechnet. Für CIS wurden zusätzlich Umgebungseffekte mit COSMO ($\epsilon = 3.0$, $n = 1.5$) berücksichtigt.

Übergang	ADC(2)		BHLYP		CIS		CIS/COSMO
	ΔE / eV	f	ΔE / eV	f	ΔE / eV	f	ΔE / eV
$S_0 \rightarrow S_1$	4.469	0.019	4.949	0.014	5.441	0.410	5.391
$S_0 \rightarrow S_2$	4.808	0.319	4.956	0.483	5.679	0.011	5.674
$S_0 \rightarrow S_3$	5.131	0.001	5.584	0.007	6.093	0.091	
$S_0 \rightarrow S_4$	5.138	0.001	5.601	0.001	6.107	0.002	
$S_0 \rightarrow S_5$	5.145	0.002	5.600	0.001	6.109	0.048	
$S_0 \rightarrow S_6$	5.147	0.006	5.610	0.001	6.110	0.003	
$S_0 \rightarrow T_1$	3.717		2.726		3.127		3.133
$S_0 \rightarrow T_2$	4.212		3.100		3.380		3.397
$S_0 \rightarrow T_3$	4.216		3.101		3.380		
$S_0 \rightarrow T_4$	4.221		3.104		3.381		
$S_0 \rightarrow T_5$	4.222		3.105		3.381		
$S_0 \rightarrow T_6$	4.225		3.110		3.385		
$S_1 \rightarrow S_0$	4.212	0.027	4.417	0.753	4.800	0.818	4.706
$S_2 \rightarrow S_0$	4.502	0.522	4.720	0.020	5.457	0.011	
$T_1 \rightarrow S_0$	3.086		1.786		2.542		2.543

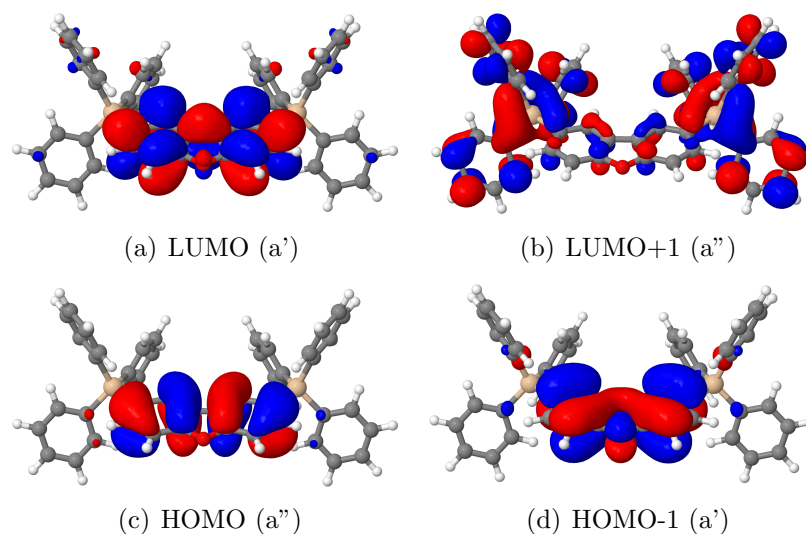


Abbildung 4.2.: Grenzorbitale des BTPS-DBF auf HF/SV(P)-Niveau. Die BHLYP/SV(P)-Orbitale zeigen identische Gestalt und Reihenfolge und sind nicht dargestellt.

Methodische Aspekte

Tabelle 4.2.: Adiabatische Übergangsenergien $\Delta E^{\text{adiab.}}$ des BTPS-DBF mit verschiedenen Methoden und einer SV(P)-Basis berechnet.

Zustand		ADC(2)	BHLYP	CIS
S ₁ /S ₂	A'	4.342	4.836	5.567
S ₁ /S ₂	A''	4.661	4.694	5.137
T ₁	A''	3.419	2.357	2.876

Die drei eingesetzten Methoden ADC(2), BHLYP und CIS liefern unterschiedliche Ergebnisse bezüglich des Charakters der niedrigsten beiden angeregten Singulett-Zustände (Tab. 4.1). Dies ist bereits gut an den Oszillatorstärken erkennbar. Der A''-Zustand besitzt jeweils eine hohe, der A'-Zustand jeweils eine geringe Oszillatorstärke. Der qualitative Verlauf der Potentialhyperflächen ist schematisch in Abb. 4.3 gezeigt. ADC(2) und CIS liefern gerade eine vertauschte Reihenfolge von A' und A'', während unter Verwendung des BHLYP-Funktional eine Kreuzung der Hyperflächen beider Zustände stattfindet. Die Separation dieser beiden Zustände ist mit CIS ähnlich groß, wie mit der ADC(2)-Methode. Umgebungseffekte haben keinen Einfluss auf die energetische Reihenfolge.

Die Ergebnisse sind konsistent mit Berechnungen am isolierten DBF-Kern (siehe Tab.

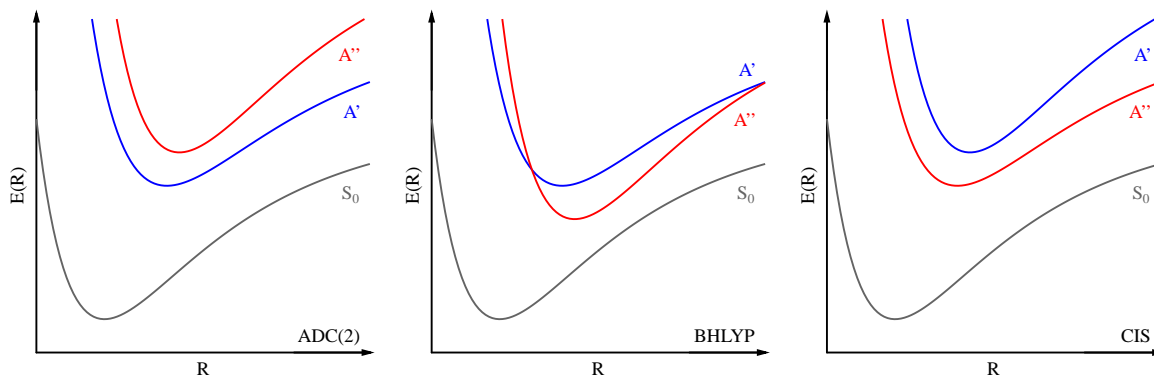


Abbildung 4.3.: Qualitativer Verlauf der Potentialhyperflächen der Singulett-Zustände von BTPS-DBF, wie er unter Verwendung der drei Methoden ADC(2), DFT (BHLYP-Funktional) und CIS erhalten wird.

D.1) und deuten darauf hin, dass es um ein Artefakt der eingesetzten Methoden handelt. Auch die adiabatischen Übergangsenergien bestätigen, dass das BHLYP-Funktional und die CIS-Methode die Reihenfolge der beiden Zustände vertauscht vorhersagen (Tab. 4.2). Der Ursprung dieser Artefakte scheint an der Kombination aus Elektronenkorrelations-effekten und Austauschwechselwirkung zu liegen.

Bezüglich der angeregten Triplett-Zustände unterscheiden sich die drei Methoden nicht nennenswert. Die energetische Reihenfolge und der Charakter der Zustände wird jeweils mit allen drei Methoden korrekt beschrieben. Die Umgebungseffekte sind auch hinsichtlich der Triplett-Zustände vernachlässigbar gering, da im Grundzustand das Dipolmoment mit 0.87 D bereits sehr klein ist (BHLYP/SV(P)). Bedingt durch die C_s -Symmetrie verläuft es entlang des Furan-Rings, symmetrisch das Sauerstoffatom schneidend (siehe Abb. 4.1). Beim Übergang in den angeregten Zustand, sowohl Singulett als auch Triplett, ändert sich die Orientierung des Dipolmoments nicht, und der Betrag ist für den S_1 0.55 D und für den T_1 1.54 D. Starke Stabilisierungs- bzw. Destabilisierungseffekte bzgl. der angeregten Zustände durch die Umgebung können nur auftreten, wenn sich entweder der Betrag oder die Orientierung des Dipolmoments beim Übergang in den angeregten Zustand stark ändern [110]. Dies ist hier nicht der Fall, deshalb wird sowohl die äußere Reorganisationsenergie, als auch die Breite der Lageenergieverteilung, im Gegensatz zum stärker polaren Alq₃, deutlich geringer ausfallen.

4.1.2. Reorganisationsenergie und Huang-Rhys-Faktoren

Die gesamten inneren Reorganisationsenergien λ_i des Singulett-Übergangs (A') zeigen ein konsistentes Bild unter Verwendung von CIS und BHLYP, welches auch mit ADC(2) im Einklang steht (Tab. 4.3). Die Transport-Parameter sollten demnach adäquat mit

BHLYP/CIS berechenbar sein. Für den Triplett-Zustand zeigt das BHLYP-Funktional mit 0.94 eV eine ungewöhnlich hohe Reorganisation, die mehr als 0.3 eV höher ist, als mit den verbleibenden beiden Methoden. Der Ursprung liegt in der sehr niedrigen „Emissionsenergie“ des T₁.

Auffällig an den Parametern der Jortner-Raten sind die hohen Werte des Huang-Rhys-Faktors für den S₁(A')-Emissionsübergang (Tab. 4.3). Die Reorganisationsenergien dieses Zustandes unterscheiden sich nur gering zwischen Referenz und den approximierten Werten aus dem elektronischen Gradienten. Darum sollte die Gradientenapproximation für diesen Zustand adäquat sein. Der besonders große Huang-Rhys-Faktor lässt sich deshalb anhand der sehr geringen effektiven Eigenfrequenz von 47 cm⁻¹ verstehen, da S das Verhältnis von Reorganisationsenergie zur Frequenz widerspiegelt.

Im Durchschnitt werden etwa 3 bis 4 Schwingungsquanten in der Progression angeregt. Die T₁-Emission ist hierbei mit $S \sim 12$, wie schon der S₁(A') sehr hoch. Dies liegt hier jedoch daran, dass die gesamte innere Reorganisationsenergie für den Triplett-Zustand sehr groß ist. Für den Triplett-Zustand unterscheiden sich λ_i^* und λ_i^0 deutlich. Die Kraftkonstanten des Grundzustands und angeregten Zustandes weichen deshalb stärker voneinander ab. Es ist möglich, dass die hier unter der Annahme gleicher Kraftkonstanten berechneten Spektren des Triplett-Zustandes fehlerbehaftet sind.

Tabelle 4.3.: Parameter der Marcus- und Jortner-Raten für BTPS-DBF berechnet mit einer SV(P)-Basis. λ_i bzw. $\lambda_{i,p}^0$ ($\lambda_{i,p}^*$) sind die Reorganisationsenergien berechnet aus den Differenzen der Energiepunkte auf den Potentialflächen, $\lambda_{i,g}^0$ ($\lambda_{i,g}^*$) sind die Komponenten der Reorganisation für Absorption und Emission berechnet mittels Gradientenapproximation, ω sind die daraus erhaltenen effektiven Moden und der Huang-Rhys-Faktor S . Die äußere Reorganisationsenergie ist in Tab. 4.4 zu finden.

BHLYP		$\lambda_{i,p}^0$ ($\lambda_{i,p}^*$) / eV	$\lambda_{i,g}^0$ ($\lambda_{i,g}^*$) / eV	$\hbar\omega$ / eV	ω / cm ⁻¹	S
S ₀ → S ₁	A'	0.114	0.113	0.029	234.1	3.90
S ₁ → S ₀	A'	0.116	0.134	0.006	47.13	22.8
S ₀ → T ₁	A''	0.369	0.252	0.098	787.0	2.58
T ₁ → S ₀	A''	0.569	0.529	0.042	342.2	12.46

λ_i / eV		ADC(2)	BHLYP	CIS
S ₁	A'	0.257	0.230	0.222
T ₁	A''	0.631	0.940	0.585

Tabelle 4.4.: Berechnung der äußeren Reorganisationsenergie von BTPS-DBF mit CIS/SV(P) unter Verwendung von COSMO ($\epsilon = 3.0$, $n = 1.5$).

	$\lambda_{o+i} / \text{eV}$	λ_i / eV	λ_o / eV
S ₁	0.685	0.641	0.044
T ₁	0.589	0.585	0.004

4.1.3. Zustandsdichte

Für den A'-Singulett-Übergang wird in der Emission ein relativ breites Spektrum erhalten. Da die effektive Frequenz deutlich kleiner als die äußere Reorganisationsenergie ist, sind keine ausgeprägten Progressionen erkennbar (Abb. 4.4). Im Absorptionsspektrum sind dagegen mindestens zwei Banden gut aufgelöst. J_B und J_M unterscheiden sich über den relevanten Bereich der Lageenergieverteilung hinausgehend nur geringfügig, vor allem im inversen Marcus-Regime klingt J_B langsamer ab als J_M . Dennoch scheint die Marcus-Theorie eine adäquate Näherung zu sein. J_J zeigt keine starken Progressionen und ähnelt einer einfachen Gaußkurve, aufgrund der bereits angesprochenen kleinen effektiven Frequenz im Verhältnis zur äußeren Reorganisationsenergie (Tab. 4.3 und 4.4). Da der Huang-Rhys-Faktor außerordentlich groß ist und dieser für die Renormalisierung der Obertöne von ω sorgt, ist bereits die Fundamentalmode sehr schwach, was dazu beiträgt, dass die Progressionen nicht aufgelöst werden und lediglich die Gaußverteilung durch λ_o erkennbar ist. Dadurch wird insgesamt J_J mehrere Größenordnungen kleiner als J_B bzw. J_M und verläuft quantitativ falsch.

Die Triplett-Spektren unterscheiden sich deutlich in Absorption und Emission (Abb. 4.5). Das Absorptionsspektrum bildet eine Ausnahme, da es für den 0-0-Übergang die höchste Intensität aufweist. Dies liegt hauptsächlich an dem relativ kleinen Huang-Rhys-Faktor. In der Emission ist dieser besonders groß, so dass die höchste Intensität einem Oberton von ω zuzuordnen ist. Die größeren Unterschiede der Komponenten λ_i^* und λ_i^0 um einen Faktor von zwei (Tab. 4.3) deuten darauf hin, dass die harmonische Näherung mit identischen Potentialen für Grundzustand und angeregten Zustand nicht ausreichend ist. Die Spektren sind daher mit Vorsicht zu interpretieren. Die Unterschiede der drei J-Modelle sind stärker ausgeprägt als im Singulett-Fall. Die Marcus-Formel liefert im relevanten Bereich etwa zwei Größenordnungen zu kleine Werte für J gemessen am Brownschen Modell, während J_J mindestens vier Größenordnungen unterschätzt. Die Progressionen der Jortner-Bixon-Formel sind hier zu stark ausgeprägt und J_J fällt für negative Werte von $\Delta\epsilon$ zu schnell auf null ab.

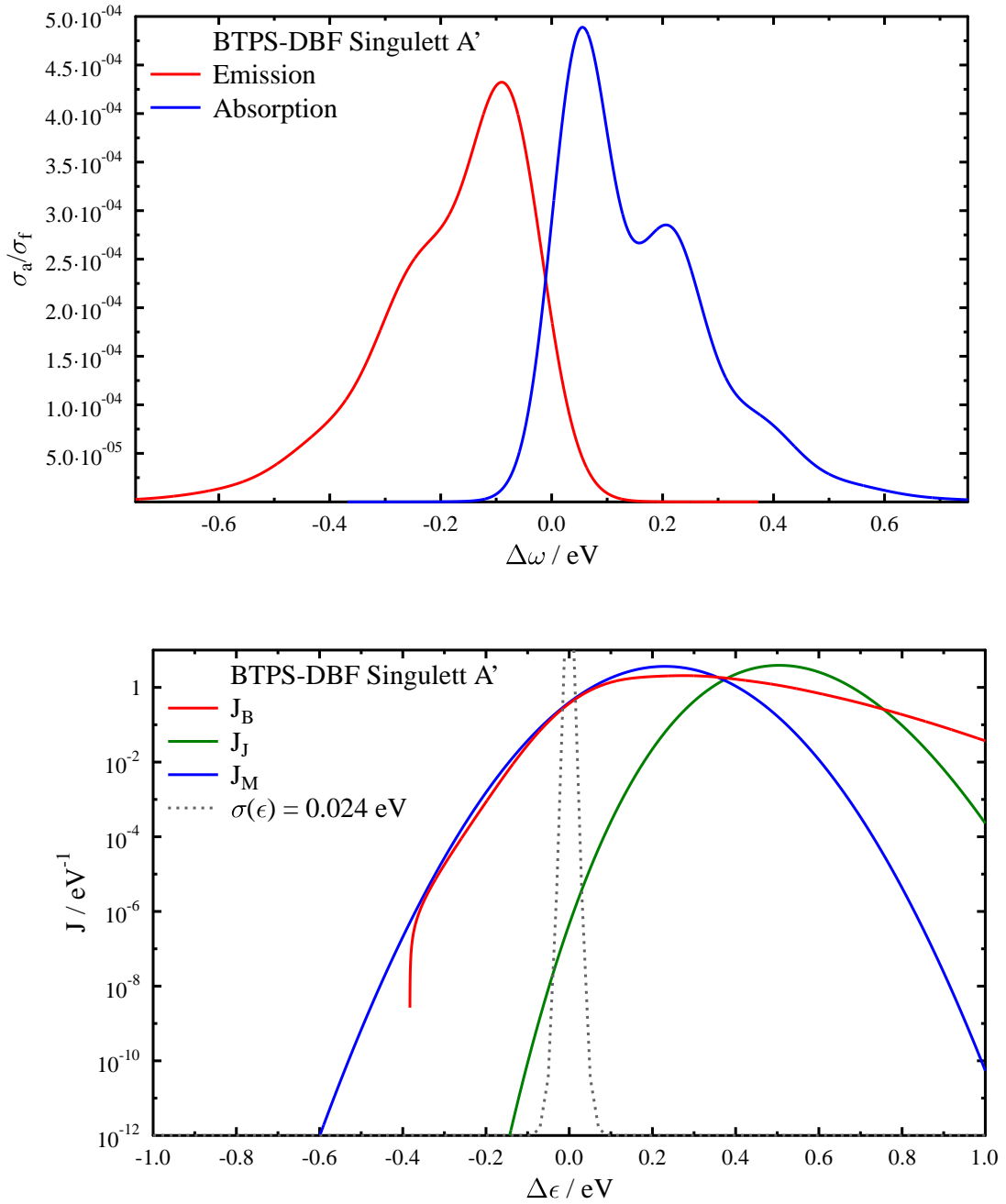


Abbildung 4.4.: Oben: A'-Singulett-Spektren von BTPS-DBF mittels Brownschem Oszillatormodell bei 300 K (Parameter: BHLYP/SV(P)). Unten: FC-Zustandsdichte J . Die Parameter für die Marcus- und Jortner-Approximation wurden Tab. 4.3 entnommen. Die gepunktete Gaußverteilung der Lageenergien kennzeichnet den relevanten Bereich.

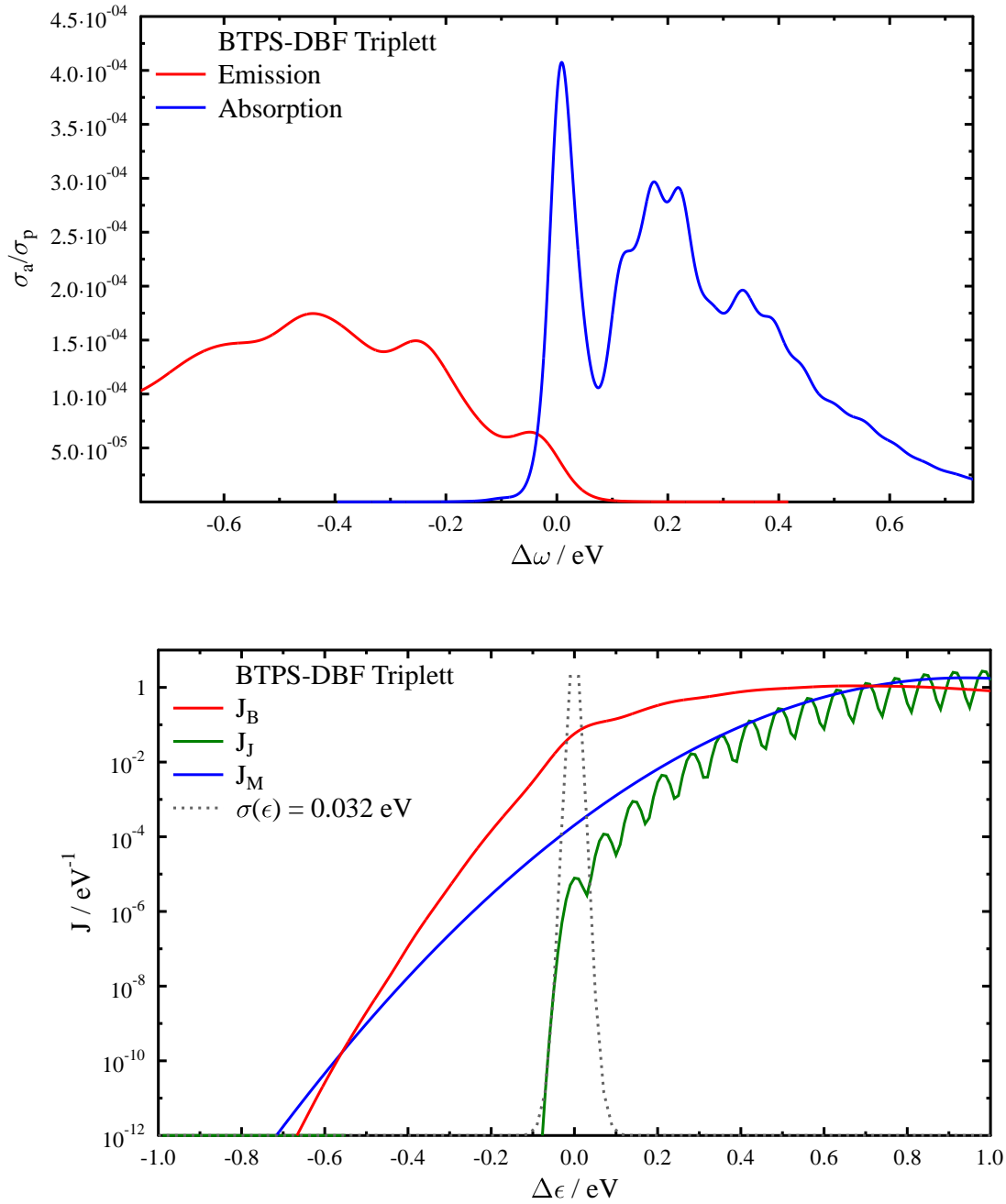


Abbildung 4.5.: Oben: Triplettspektren von BTPS-DBF mittels Brownschem Oszillatormodell bei 300 K (Parameter: BHLYP/SV(P)). Unten: FC-Zustandsdichte J . Die Parameter für die Marcus- und Jortner-Approximation wurden Tab. 4.3 entnommen. Die gepunktete Gaußverteilung der Lageenergien kennzeichnet den relevanten Bereich.

4.2. Diffusionssimulationen

Die Diffusionssimulationen wurden mit einem Schnappschuss, bestehend aus 512 BTPS-DBF-Molekülen, durchgeführt. Der Schnappschuss ist Lit. 35 entnommen und wurde von den Autoren freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Die technischen Details zur Generierung der Morphologie können in Lit. 35 nachgelesen werden. Aus diesem Schnappschuss wurden wie für Alq₃ anhand von atomaren ADC(2)/MP2-Partiellladungen die Lageenergien berechnet. Deren Standardabweichung $\sigma(\epsilon)$ beträgt für das Singulett-Exziton 24 meV und für das Triplett-Exziton 32 meV. $\sigma(\epsilon)$ ist somit mehr als zehn mal geringer als in Alq₃. Dies ist auf das geringe Dipolmoment zurückzuführen und die Tatsache, dass es sich beim Übergang in den angeregten Zustand kaum ändert. Die elektronischen Kopplungselemente wurden sowohl für den S₁- als auch T₁-Zustand mit CT-Korrekturen (CIS/SVP) berechnet, obgleich diese Beiträge, wie sich herausstellte, hier vernachlässigbar sind. Die DBF-Einheiten sind durch die TPS-Einheiten zu weit voneinander entfernt, als dass CT-Beiträge relevant wären. Die Simulationen wurden jeweils bei 300 K durchgeführt.

Zeitabhängiger Diffusionskoeffizient

Tabelle 4.5.: Triplett- und Singulett-Diffusionskonstanten (D_T , D_S) von BTPS-DBF unter Verwendung der drei möglichen Approximationen für die FC-Zustandsdichte J bei 300 K.

Ratengl.	D_T / cm ² /s	$D_S(A')$ / cm ² /s
J_B	$1.6 \cdot 10^{-17}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
J_J	$3.0 \cdot 10^{-15*}$	$1.7 \cdot 10^{-11}$
J_M	$4.8 \cdot 10^{-18}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$

*) Die Diffusion verbleibt anomal und erreicht kein normales Regime

Im Singulett-Transport erreicht das Exziton bereits nach 10^{-7} s das normale Regime, der Diffusionskoeffizient bleibt konstant und ist mit etwa 10^{-5} cm²/s identisch für die beiden Modelle J_B und J_M (Abb. 4.6). Lediglich die Simulationen mit J_J konvergieren erst im Sekundenbereich, dort ist der Diffusionskoeffizient sechs Größenordnungen geringer (Tab. 4.5), aufgrund der deutlich geringeren Zustandsdichte (Abb. 4.4). Insgesamt sind die Singulett-Exzitonen etwa genauso mobil wie in Alq₃. Im Gegensatz dazu erreicht das Triplett-Exziton für J_B und J_M erst nach 10^5 s nur schwerlich den normalen Bereich, während J_J eine nahezu eingefrorene Diffusion liefert (Abb. 4.6). Der Triplett-Diffusionskoeffizient ist für alle drei J-Modelle sehr gering, so dass de-facto keine Diffusion stattfindet (Tab. 4.5).

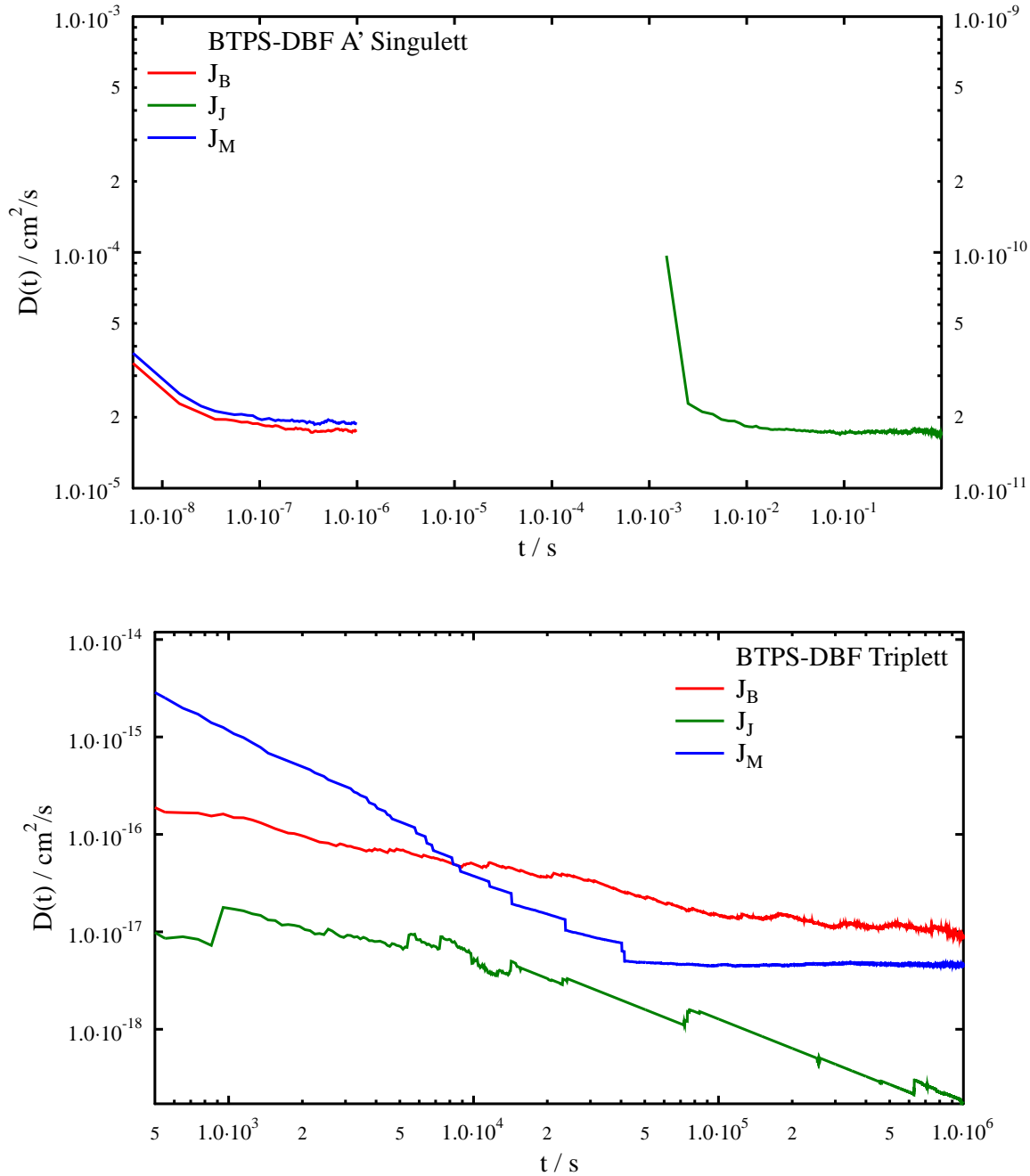


Abbildung 4.6.: Zeitlicher Verlauf des Diffusionskoeffizienten für Singulett- (oben) und Triplett-Exzitonen (unten) in amorphem BTPS-DBF. Zu beachten ist, dass für J_J im Singulett-Transport eine andere Zeit- und Längenskala verwendet wurde. Die Singulett-Zeitspuren sind jeweils über 1000 KMC-Durchgänge gemittelt, die Triplett-Zeitspuren über 1000, 100 und 10 (J_M , J_B , J_J) Durchgänge.

Die Berechnung von α im anomalen Regime des Triplett-Transports ist für dieses System nahezu unmöglich, da der Diffusionskoeffizient unstet verläuft. Ein Vergleich mit den in Kapitel 3.3.5 diskutierten Näherungsformeln der Dispersivität ist dadurch nicht möglich. Wie bei Alq₃ äquilibrieren die Singulett-Exzitonen schnell thermisch, so dass dort die Abschätzung von α nicht notwendig ist. Die schnelle Einstellung eines stationären Gleichgewichts der Singulett-Exzitonen hängt höchstwahrscheinlich ebenfalls mit der langen Reichweite der elektronischen Kopplung zusammen. Durch die starke Vernetzung kann der Zustandsraum schneller durchlaufen werden als es für Triplett-Exzitonen der Fall ist.

Interpretation anhand der Verteilung der Transferraten

Eine Erklärung der Befunde liefern die Verteilungen der Transferraten (Abb. 4.7). Die A'-Singulett-Transferraten zeigen für J_M und J_B ein Maximum bei 10^8 s^{-1} während J_J bei etwa 10^2 liegt. Anhand der inversen Maxima der Transferraten kann die Zeit $\tau = k_{\text{max}}^{-1}$ abgeschätzt werden, nach welcher das normale Regime erreicht ist. Die Verteilungen von J_M und J_B sind identisch, so dass auch das Diffusionsverhalten gleich ist. Da Raten und Sprunglängen von J_J systematisch zu geringeren Werten verschoben sind, ist die Diffusion deutlich langsamer.

Die Singulett-Sprunglängen sind mit maximal 16 \AA deutlich kleiner als in Alq₃. Trotzdem zeigen in beiden Systemen die Singulett-Exzitonen ähnliche Diffusionskonstanten, da die Kopplung zu übernächsten Nachbarmolekülen in BTPS-DBF dennoch gewährleistet ist. Am Beispiel Alq₃ konnte in Kapitel 3.3.4 bereits gezeigt werden, dass der Transfer zu übernächsten Nachbarn notwendig, um die Diffusion der Singulett- verglichen mit Triplett-Exzitonen zu erhöhen.

Die Triplett-Raten sind sehr breit verteilt und erstrecken sich über einen Bereich von 10^{-20} bis 10^{10} s^{-1} für alle drei J-Modelle. Diese Verteilung erschwert die Konvergenz in den normal-diffusiven Bereich, da sowohl sehr lange, als auch sehr kurze Wartezeiten in etwa gleich häufig auftreten. Somit sind sehr lange Simulationszeiten, die deutlich länger als die Lebensdauer des Exzitons sein sollten erforderlich. Insgesamt wird die Diffusion dadurch stark eingeschränkt. Die Simulationen mit der Jortner-Approximation sind gar nicht in ein normales Regime konvergiert, da hier auch Raten die deutlich kleiner als 10^{-20} s^{-1} sind gehäuft auftreten. Die Diffusion der Triplett-Exzitonen wird auch dadurch verhindert, da das Netzwerk durch die extrem kurzreichweitigen Transferraten sehr eingeschränkt ist. Die mittlere Sprunglänge ist mit 8 bis 12 \AA kürzer als im Singulett-Fall. Andererseits ist die minimale Sprunglänge jedoch größer als in Alq₃, was erklärt, warum die CT-Beiträge hier vernachlässigbar sind. Der minimale Abstand zwischen zwei Molekülen wird durch die sterisch anspruchsvollen Triphenyl-Seitenketten erhöht, was aber gleichzeitig dazu führt, dass die Kopplungselemente generell kleiner werden, und die Diffusion erschweren.

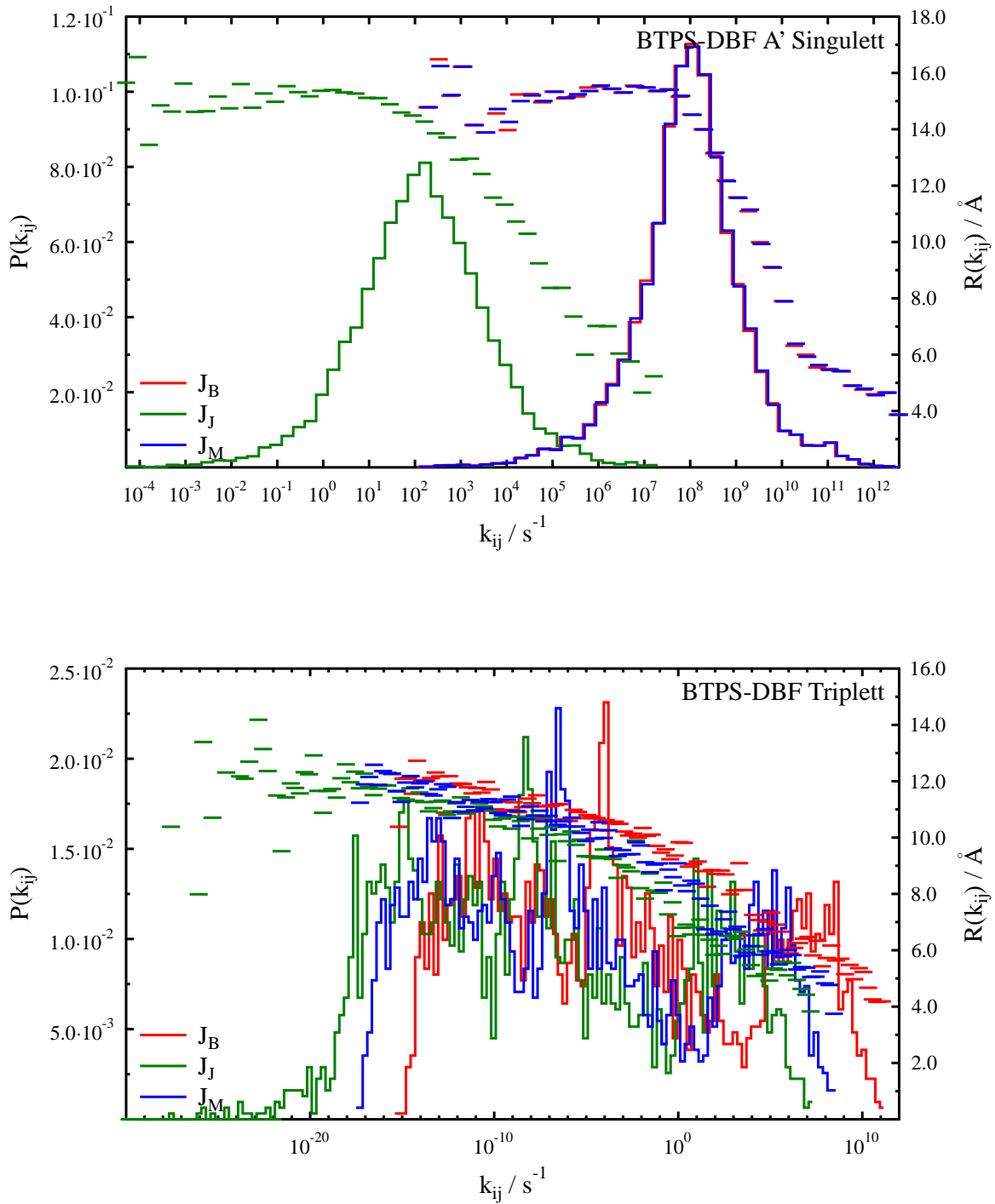


Abbildung 4.7.: Häufigkeitsverteilung der Transferraten sowie der mittleren Sprunglänge für Singulett- (oben) und Triplett-Exzitonen (unten) in amorphem BTPS-DBF.

Näherungsweise Bestimmung der Diffusionskonstanten

Eine Abschätzung des Singulett-Diffusionskoeffizienten nach $D = \langle R \rangle^2 \cdot \langle k \rangle$ ergibt für $J_B(A')$ $D_S = (15 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} = 2.25 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ und ist nur um einen Faktor von 10 geringer als der entsprechende Wert in Tab. 4.5. Diese Formel eignet sich somit für dieses System zur groben Abschätzung von D , sofern die Mittelwerte für Sprunglängen und Übergangsraten eindeutig sind. Dies ist für die Triplett-Raten nicht immer der Fall, eine Analyse der Diffusionssimulationen ist deshalb generell notwendig.

Zusammenfassende Bemerkungen

Da das untersuchte Wirtsmaterial vornehmlich mit Triplett-Emittern dotiert wird, sollte deren Ausbeute durch alleinige Rekombination (Exzitonbildung) auf dem Emitter sehr hoch sein. Ein Verlust der Triplett-Exzitonen durch den Wirt BTPS-DBF ist unwahrscheinlich, da die Triplett-Diffusion eingefroren ist und zudem die Triplett-Anregungsenergie mit 3.7 eV relativ hoch ist (Tab. 4.1). Sollten Singulett-Exzitonen innerhalb des Wirts gebildet werden, was prinzipiell unerwünscht ist, könnten diese jedoch relativ schnell zum Emitter transportiert werden. Durch *intersystem crossing* können die Singulett-Exzitonen dort in Triplett-Zustände umgewandelt werden, und letztlich zu einer verstärkten Phosphoreszenz führen. Die Ausbeute an Triplett-Exzitonen sollte bei geeignetem Emitter dadurch sehr hoch sein, und BTPS-DBF sollte hervorragende Eigenschaften für phosphoreszierende OLEDs zeigen.

5. Exzitonendiffusion in kristallinem Merocyanin ID583

Merocyanine zählen zu einer bestimmten Klasse von organischen Verbindungen, die sich durch ihre ausgesprochen hohen Absorptionskoeffizienten auszeichnen. Abhängig von der Orientierung ihrer meist großen Dipolmomente, sind sie in der Lage Aggregate und damit Exzimer auszubilden [156–159].

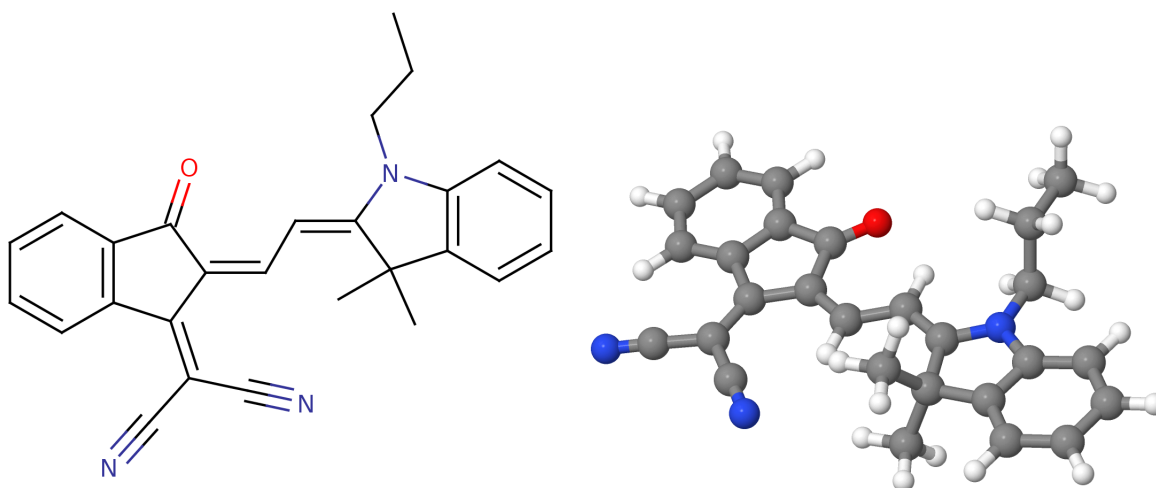


Abbildung 5.1.: Struktur des untersuchten Merocyanins ID583.

Die Struktur des hier untersuchten Merocyanins ID583 (1-Propyl-2-[2-(3,3-trimethyl-1,3-dihydro-indol-2-ylidene)-ethylidene]-3-dicyanovinyl-indan-1-on) weist eine charakteristische tertiäre Amino-Gruppe auf, die als Indolin vorliegt (Abb. 5.1). Dieses ist durch eine Polyen-Einheit mit einem Indanon verknüpft. Letzteres trägt zwei über ein Kohlenstoff gebundene Cyano-Gruppen. Somit stellen die tertiäre Amino-Gruppe den Elektronendonator und die Cyano- bzw. Keto-Gruppe Akzeptoren dar. Die *push-pull*-Beziehung zwischen diesen Gruppen sorgt einerseits für die Farbigkeit der Verbindung, andererseits trägt sie auch zu einem erhöhten Dipolmoment bereits im Grundzustand bei.

Dieser Abschnitt behandelt das Merocyanin ID583, da es sich für den Einsatz in organischen Solarzellen eignet [160]. Es wird dabei an der Grenzfläche zu einer Schicht

von C_{60} -Molekülen eingesetzt. Das Merocyanin dient als Absorbens, die durch Licht angeregten Exzitonen diffundieren zur Grenzfläche. Dort dissoziieren sie, die Elektronen bewegen sich durch den Akzeptor C_{60} bis zur Anode, während die Löcher zurück durch die Merocyanin-Schicht zur Kathode wandern. Relevant ist dabei, wie schnell die Exzitonen zur Grenzfläche diffundieren und ob diese innerhalb der Lebensdauer erreicht werden kann. Die maximal mögliche Schichtdicke einer Zelle hängt kritisch davon ab.

In der Modellbildung wird von der Kristallstruktur des Merocyanins ID583 ausgegangen. Die Kristallstruktur stellt durch ihre hohe Ordnung eine mögliche Fehlerquelle dar. Zudem gibt es experimentelle Hinweise, dass die Exzitonen in Merocyaninen über mehrere Moleküle delokalisiert sein können [159, 161]. Das Vorliegen von lokalisierten Frenkel-Exzitonen stellt dagegen eine Grundvoraussetzung für das hier angewandte Simulationsprotokoll dar. Da keine experimentellen Vergleichswerte für Diffusionskonstanten vorliegen, können die präsentierten Ergebnisse als Prognose verstanden werden.

5.1. Photophysikalische Eigenschaften

5.1.1. Übergangsenergien

Die berechneten Übergangsenergien sagen voraus, dass das Merocyanin im UV-Bereich absorbiert und blau emittiert, folglich sollte es in der Komplementärfarbe gelb erscheinen bzw. durch die bläuliche Emission eine grüne Mischfarbe einstellen (Tab. 5.1), was ebenfalls experimentell festgestellt wurde [160]. Die Phosphoreszenz erfolgt im roten bis infraroten Bereich. Die CIS-Anregungsenergien sind erwartungsgemäß deutlich höher als unter Verwendung des BHLYP-Funktional. Insgesamt ist für beide Methoden die Abweichung vom experimentell gefundenen Absorptionsmaximum von 2.156 eV (575 nm) [160] sehr groß. Es kann ein interessanter Effekt beobachtet werden, der für die Berechnung der äußeren Reorganisationsenergien relevant ist: die Singulett-Übergangsenergien werden durch die Umgebungseffekte um ca. 0.2 eV abgesenkt, während der Triplett-Übergang energetisch leicht angehoben wird. Dies gilt sowohl in Emission als auch Absorption und kann durch die Änderung des Dipolmoments verstanden werden. Im Grundzustand ist dieses mit 8.1 Debye recht hoch und kann von der Orientierung von der negativen Cyano-Gruppe zur positiven Amino-Gruppe zeigen (BHLYP/SVP). Beim Übergang in den S_1 -Zustand erhöht sich das Dipolmoment auf 13.8 Debye, im T_1 -Zustand reduziert es sich auf 3.4 Debye, in beiden Fällen unter Erhaltung der Orientierung. Die Erhöhung bzw. Erniedrigung des Dipolmoments relativ zum Grundzustand sorgt für ein unterschiedliches Vorzeichen im Wechselwirkungsterm des Solvatations-Fockoperators [110]. Dadurch ergibt sich eine Stabilisierung des S_1 -Zustandes während der T_1 -Zustand durch die Umgebung destabilisiert wird.

Tabelle 5.1.: Vertikale Anregungsenergien ΔE und Oszillatorstärken f der wichtigsten Übergänge des Merocyanins mit verschiedenen Methoden und einer SVP-Basis berechnet. Für CIS wurden Umgebungseffekte mit COSMO ($\epsilon = 3.0$, $n = 1.5$) berücksichtigt. Das experimentell gefundene Absorptionsmaximum beträgt 2.156 eV (575 nm) [160].

Übergang	BHLYP		CIS	CIS/COSMO
	ΔE / eV (nm)	f	ΔE / eV	ΔE / eV
$S_0 \rightarrow S_1$	2.963 (418)	0.84	3.691	3.511
$S_0 \rightarrow S_2$	3.564 (348)	0.27		
$S_0 \rightarrow T_1$	1.649 (752)		2.275	2.327
$S_0 \rightarrow T_2$	2.354 (527)			
$S_1 \rightarrow S_0$	2.663 (466)	0.44	3.426	3.263
$T_1 \rightarrow S_0$	1.133 (1094)		2.009	2.032

Tabelle 5.2.: Parameter der Marcus- und Jortner-Raten des Merocyanins berechnet mit BHLYP/SVP. $\lambda_{i,p}^0$ ($\lambda_{i,p}^*$) sind die Reorganisationsenergien ermittelt aus den Differenzen der Energiepunkte auf den Potentialflächen, $\lambda_{i,g}^0$ ($\lambda_{i,g}^*$) sind die Komponenten für Absorption und Emission mittels Gradientenapproximation berechnet, ω sind die daraus erhaltenen effektiven Moden und S die Huang-Rhys-Faktoren.

	$\lambda_{i,p}^0$ ($\lambda_{i,p}^*$) / eV	$\lambda_{i,g}^0$ ($\lambda_{i,g}^*$) / eV	$\hbar\omega$ / eV	ω_i / cm^{-1}	S
$S_0 \rightarrow S_1$	0.106	0.087	0.081	656.5	1.07
$S_1 \rightarrow S_0$	0.194	0.202	0.077	624.9	2.61
$S_0 \rightarrow T_1$	0.207	0.162	0.053	427.0	3.06
$T_1 \rightarrow S_0$	0.309	0.266	0.047	375.7	5.72

Tabelle 5.3.: Berechnung der äußeren Reorganisationsenergie des Merocyanins mit CIS/SVP unter Verwendung von COSMO ($\epsilon = 3.0$, $n = 1.5$).

	λ_{o+i} / eV	λ_i / eV	λ_o / eV
S_1	0.248	0.265	-0.017
T_1	0.295	0.265	0.029

5.1.2. Reorganisationsenergie und Huang-Rhys-Faktoren

Die innere Reorganisationsenergie ist, sowohl für den Singulett- als auch Triplett-Zustand, identisch (CIS, Tab. 5.3). Da die gesamte Reorganisationsenergie mit Umgebungseffekten (COSMO) für den S_1 berechnet sogar verringert wird, ist die extrahierte äußere Reorganisation negativ. Dies ist auf die oben bereits angesprochenen, unterschiedlichen Stabilisierungseffekte von S_1 und T_1 zurückzuführen. Insgesamt sind die äußeren Reorganisationsenergien sehr klein.

Die mit dem BHLYP-Funktional berechneten inneren Reorganisationsenergien sind für den Singulett-Übergang gut vergleichbar mit den CIS-Werten, allerdings sind sie für den Triplett-Übergang nahezu doppelt so groß (Tab. 5.2). Diese Reorganisationsenergien scheinen, analog zu BTPS-DBF, demnach hier tendenziell zu groß zu sein. Im Fall des Alq_3 waren die CIS-Triplett-Energien sehr gute Referenzwerte, überträgt man diese Schlussfolgerung auf das Merocyanin, so bedeutet dies, dass die BHLYP-Triplett-Energien, vor allem des $T_1 \rightarrow S_0$ Übergangs zu niedrig sind.

Die Komponenten der Reorganisationsenergie λ^* und λ^0 unterscheiden sich um jeweils 50 bis 100%, so dass auch die Kraftkonstanten der Potentialflächen von Grundzustand und angeregtem Zustand voneinander abweichen können. Die harmonische Näherung mit gleichen Kraftkonstanten für diese beiden Zustände, die zur Berechnung der Spektren verwendet wurde, kann dadurch stärker fehlerbehaftet sein. Die Bestimmung der Huang-Rhys-Faktoren aus dem elektronischen Gradienten für Merocyanin scheint dennoch adäquat zu sein, da sich $\lambda_{i,g}^{0/*}$ und $\lambda_{i,p}^{0/*}$, erhalten aus diskreten Energiedifferenzen der Potentialflächen, nur geringfügig unterscheiden.

5.1.3. Zustandsdichte

Die mit dem Brownschen Oszillatormodell simulierten Spektren unterscheiden sich zwischen Singulett- und Triplett-Übergängen nur geringfügig (Abb. 5.2 u. 5.3). Absorption und Emission sind nahezu spiegelbildlich, wobei in der Absorption die 0-0-Bande eine deutlich erhöhte Intensität aufweist. Der Vergleich mit den experimentellen Singulett-Spektren ist erschwert, da die Strukturen des Merocyanins unterschiedlich sind. Die erhaltene FC-Zustandsdichte J ist weitestgehend identisch für J_B und J_M . Für beide Multiplizitäten scheint die Marcus-Formel eine gute Approximation zum B.O.-Modell zu liefern, obgleich die Reorganisationsenergie im Triplett-Fall relativ groß ist. Die Abweichungen sind im relevanten Bereich kleiner als eine Größenordnung. Im Lageenergiebereich von -0.3 bis -0.1 eV liefert die Jortner-Näherung mehrere Größenordnungen zu kleine Werte für J und fällt wie auch bei den anderen Systemen zu schnell auf null ab. Für den Singulett-Transport sind die Minima und Maxima der Jortner-Progression stärker ausgeprägt, begründet durch die relativ kleine äußere Reorganisationsenergie und den relativ kleinen Huang-Rhys-Faktor.

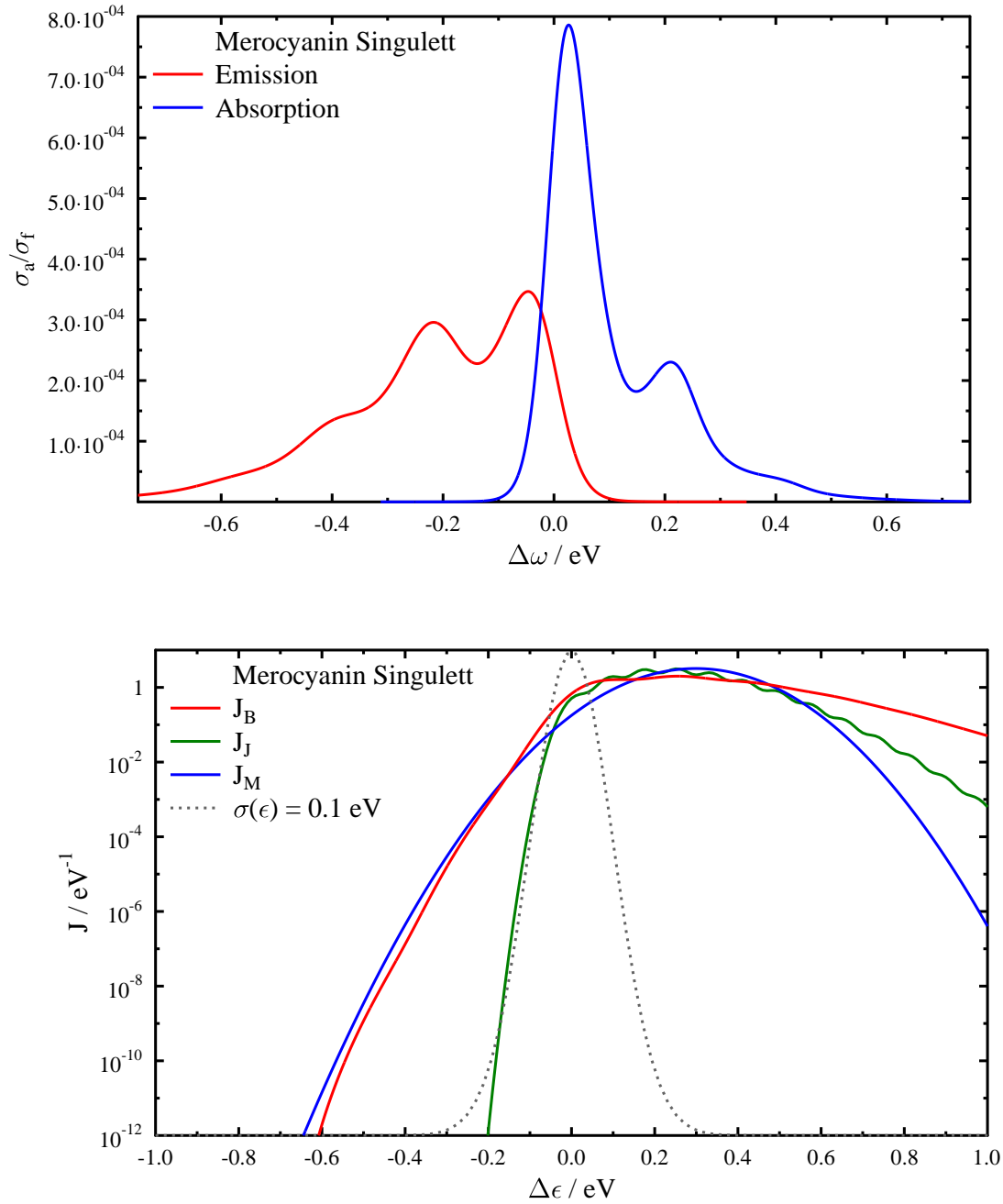


Abbildung 5.2.: Oben: Singulett-Spektren des Merocyanin mittels Brownschem Oszillatormodell (Parameter: BHLYP/SVP) bei 300 K. Unten: FC-Zustandsdichte J . Die Parameter für die Marcus- und Jortner-Approximation wurden Tab. 5.2 entnommen und jeweils für Absorption und Emission aufsummiert. Die gepunktete Gaußverteilung der Lageenergien kennzeichnet den relevanten Bereich.

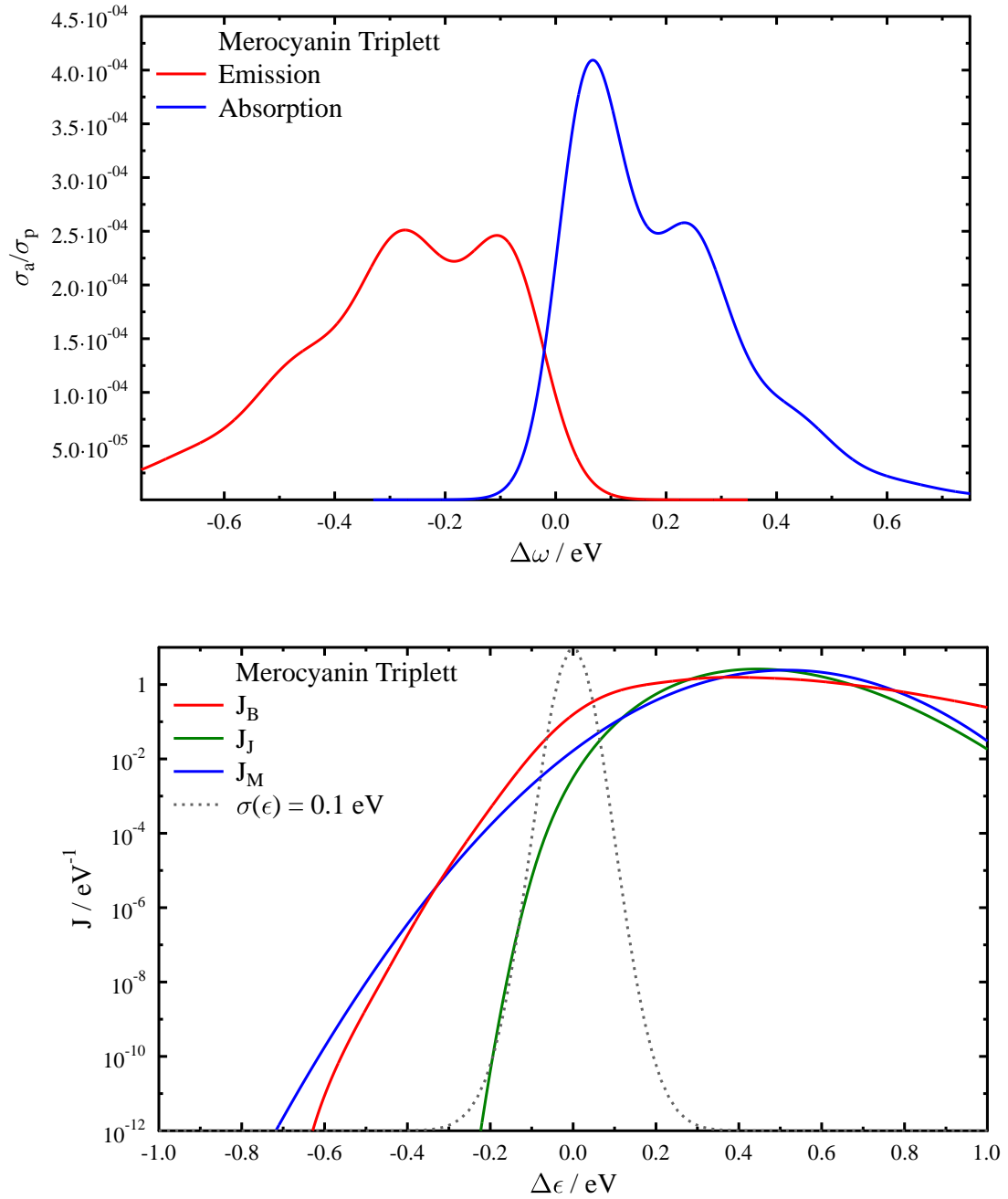


Abbildung 5.3.: Oben: Triplet-Spektren des Merocyanin mittels Brownschem Oszillatormodell (Parameter: BHLYP/SVP) bei 300 K. Unten: FC-Zustandsdichte J . Die Parameter für die Marcus- und Jortner-Approximation wurden Tab. 5.2 entnommen und jeweils für Absorption und Emission aufsummiert. Die gepunktete Gaußverteilung der Lageenergien kennzeichnet den relevanten Bereich.

5.2. Diffusionssimulationen

Die Diffusionssimulationen des Merocyanins wurden in einer periodischen Box der kristallinen Phase mit 126 Molekülen und der Größe $19 \times 19 \times 72$ Å durchgeführt. Sie gehört, wie auch schon β -Alq₃, zur Raumgruppe $P\bar{1}$. Zwischen bestimmten Dimeren liegt ein Inversionszentrum vor (Abb. 5.4). Da die kristalline Phase geordnete Strukturen impliziert und somit keine Lageenergieverteilung berechnet werden kann, wurden die ϵ aus einer Gaußverteilung mit der typischen Standardabweichung von $\sigma(\epsilon) = 0.1$ eV gezogen. Die elektronischen Kopplungselemente wurden auf BHLYP/SVP-Niveau inklusive CT-Korrekturen berechnet, obgleich deren Beitrag insignifikant war.

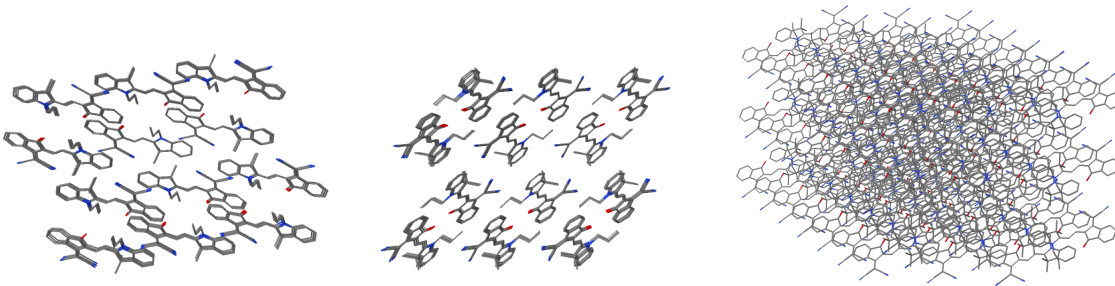


Abbildung 5.4.: Kristallstruktur von Merocyanin mit Blick auf die yz-, xz- und xy-Ebene.

Zeitabhängiger Diffusionskoeffizient

Tabelle 5.4.: Triplet- und Singulett-Diffusionskonstanten (D_T , D_S) des Merocyanins unter Verwendung der drei möglichen Approximationen für die FC-Zustandsdichte J bei 300 K.

Ratengl.	$D_T / \text{cm}^2/\text{s}^*$	$D_S / \text{cm}^2/\text{s}$
J_B	$< 1.0 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$
J_J	$< 6.5 \cdot 10^{-7}$	$4.1 \cdot 10^{-1}$
J_M	$< 6.0 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$

*) Die Triplet-Diffusion liefert oszillierende, zeitabhängige Diffusionskoeffizienten. Die tabellarisierten Werte sind anhand von kurzen, normal diffusiven Zeitintervallen abgeschätzt.

Die Singulett-Exzitonen zeigen bereits nach $10^{-11} - 10^{-10}$ s normales Verhalten, während dies für die Triplets im Bereich von $10^{-8} - 10^{-7}$ s eintritt. Nach längeren Simulationszeiten beginnt der Triplet-Diffusionskoeffizient wieder mit der Zeit zu oszillieren (Abb. 5.5).

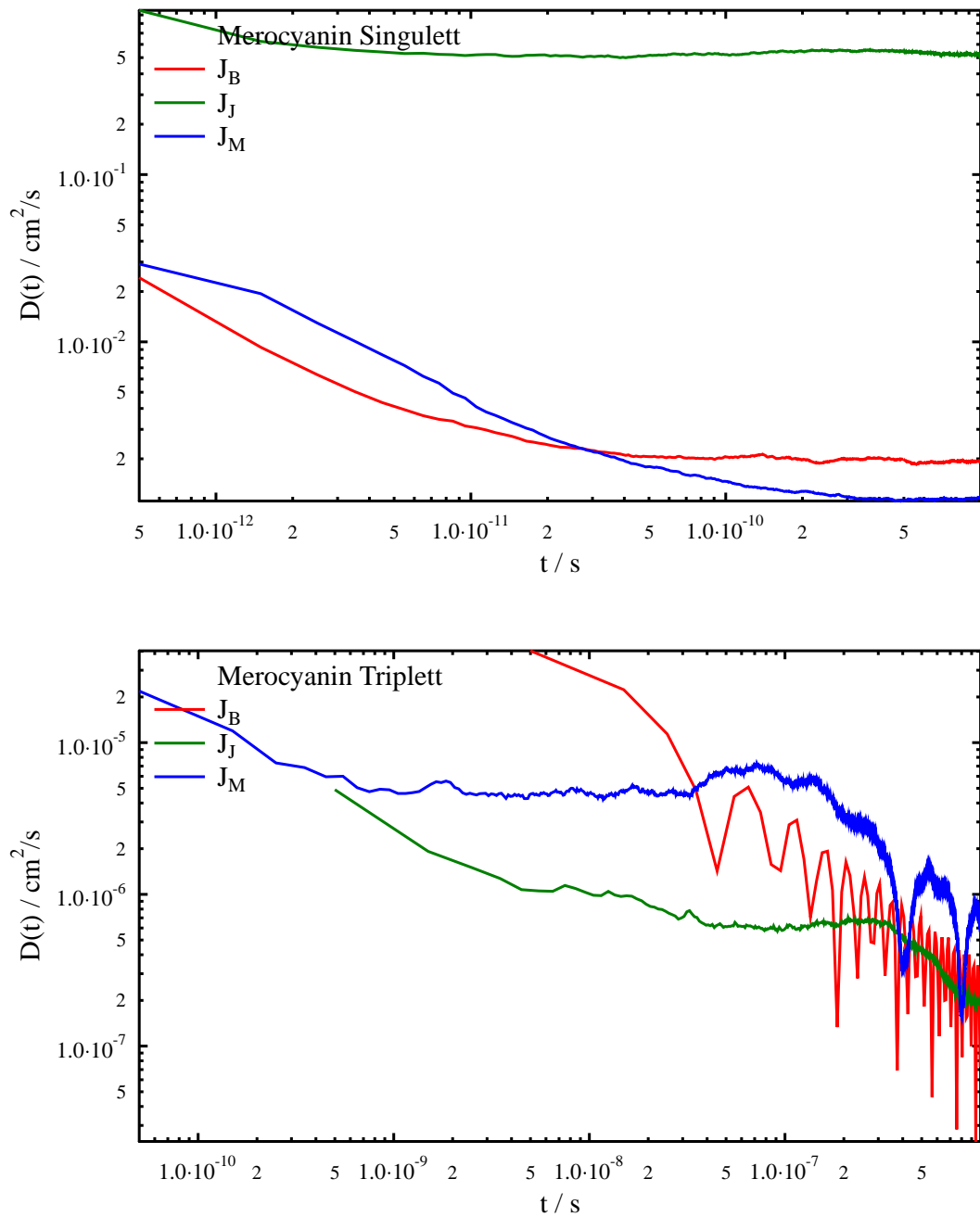


Abbildung 5.5.: Zeitlicher Verlauf des Diffusionskoeffizienten für Singulett- (oben) und Triplet-Exzitonen (unten) in Merocyanin. Die Zeitspuren sind jeweils über 1000 (oben) bzw. 100 (unten) KMC-Durchgänge gemittelt.

Die Diffusion der Triplett-Exzitonen ist demnach höchst anomal, da kein konstanter Wert für $D(t)$ erreicht wird. Eine sinnvolle Abschätzung der Triplett-Diffusionskonstanten ist somit erschwert.

Unter Verwendung von J_B und J_M liegen die Singulett-Diffusionskonstanten bei 10^{-3} cm^2/s , was deutlich größer als in Alq_3 und BTPS-DBF ist (Tab. 5.4). Die Jortner-Formel scheint, wie in den bisherigen Systemen, zu große Diffusionskonstanten und ein verfälschtes Transportverhalten zu liefern (Abb. 5.5).

Die Diffusionskonstante der Triplett-Exzitonen liegt im untersuchten Zeitbereich bei etwa 10^{-7} cm^2/s (Abb. 5.5), allerdings sind diese Werte ohne Gewähr, da die Diffusion anomal ist und der Koeffizient nicht konstant bleibt.

Interpretation anhand der Verteilung der Transferraten

Die ausgeprägte Anomalität der Triplett-Exzitonen kann durch die sehr breit verteilten Übergangsraten in einem Bereich von 10^{-15} bis 10^{+15} s^{-1} begründet werden (Abb. 5.6). Alle Modelle für J zeigen mindestens zwei Maxima in den Transferraten. Dadurch wird die Wartezeitverteilung sehr breit und wie im Kapitel 2.3 über anomale Diffusion gezeigt wurde, führt dies zu stark subdiffusivem Verhalten. Die Triplett-Sprunglängen sind mit ca. 11 Å tendenziell etwas größer als im Alq_3 .

Die Singulett-Ratenverteilung erstreckt sich über einen ähnlichen Bereich wie im BTPS-DBF von 10^{+4} bis 10^{+16} s^{-1} (Abb. 5.6) allerdings mit einem etwas unregelmäßigem Profil, so dass die relevanten Unterschiede zwischen den J -Approximationen schwierig herauszuarbeiten sind. Interessant ist, dass sich J_J und J_M der Singulett-Raten kaum unterscheiden, ersteres weist jedoch die charakteristische Kumulation niedriger Raten auf. J_J scheint dadurch wieder einen höheren Diffusionskoeffizienten vorherzusagen. J_B zeigt ein Doppelmaximum, da die Verteilung jedoch schmaler als im Triplett-Fall ist, führt dies dennoch zum normal-diffusivem Verhalten. Die Sprunglängenverteilung sind vergleichbar mit Alq_3 .

Näherungsweise Bestimmung der Diffusionskonstanten

Eine Abschätzung der Diffusionskonstanten aus mittlerer Sprunglänge und Übergangsraten gemäß $D = \langle R \rangle^2 \cdot \langle k \rangle$ ergibt $D_S = (20 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^2 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, was relativ gut mit den Werten in Tab. 5.4 vereinbar ist. Wie bereits in den Kapiteln 3.3.5 und 4.2 festgestellt wurde, ist eine detaillierte Analyse des Diffusionsverhaltens der Verwendung dieser einfachen Formel vorzuziehen, da spezielle Transporteigenschaften des Systems sonst unerkannt bleiben.

Zusammenfassende Bemerkungen

In Solarzellen bilden sich durch den Absorptionsprozess ausschließlich Singulett-Exzitonen. Diese können für das Merocyanin extrem schnell zur Grenzfläche diffundieren, um in zwei getrennte Ladungen zu separieren. Angenommen die Lebensdauer beträgt wie

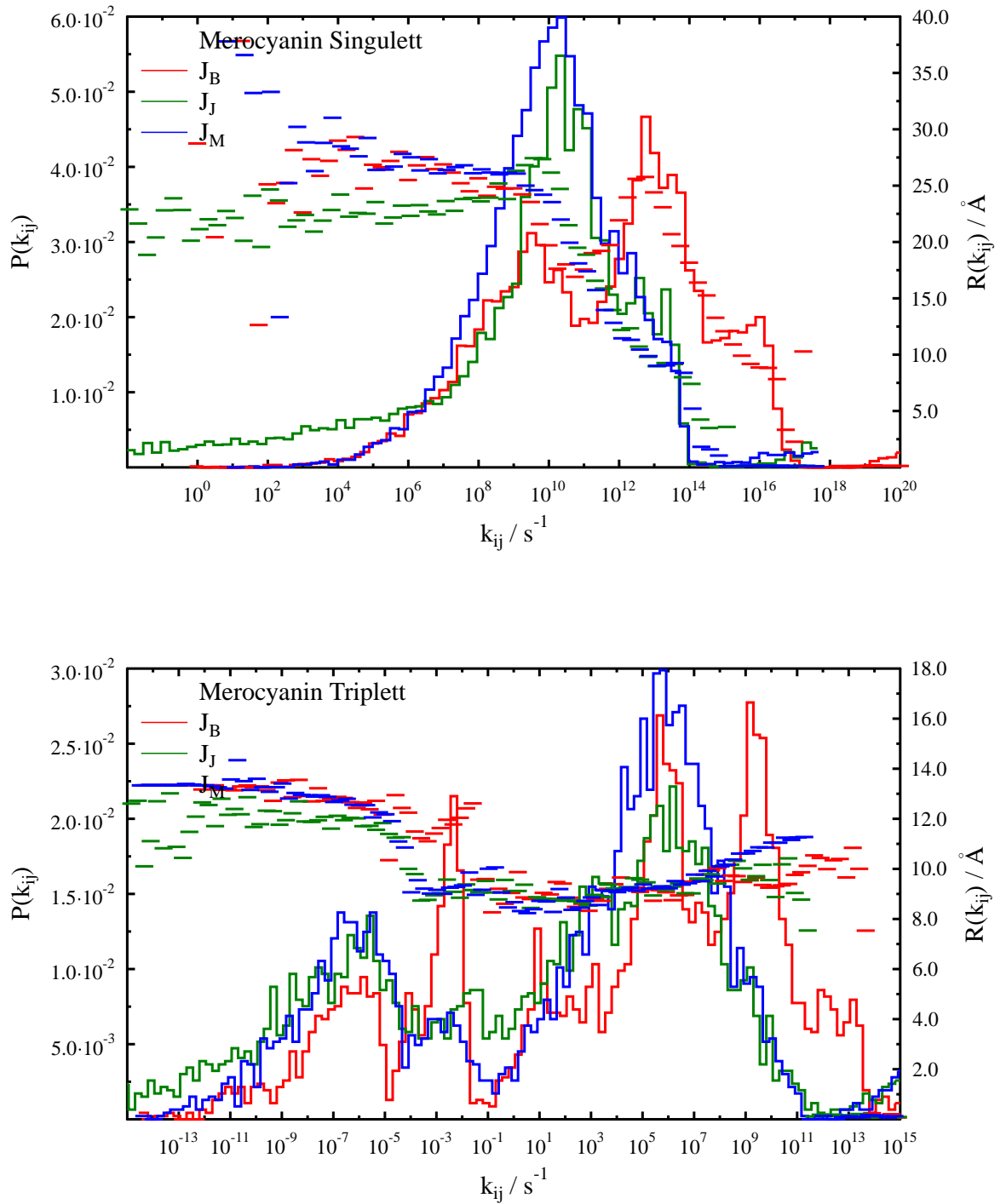


Abbildung 5.6.: Häufigkeitsverteilung der Transferraten sowie der mittleren Sprunglänge für Singulett- (oben) und Triplet-Exzitonen (unten) in Merocyanin.

für Alq₃ 16 ns, so wäre die Singulett-Diffusionslänge $R_S = 42$ nm, was ebenfalls gut vergleichbar mit der Diffusionslänge in Alq₃ ist. Da Triplett-Übergänge spinverboten sind, und nur durch spezielle Sensitizer erzeugt werden können, sind Triplett-Exzitonen in Solarzellen von geringerer Bedeutung. Triplett-Exzitonen würden nur sehr dispersiv in Merocyanin diffundieren. Die abgeschätzte Triplett-Diffusionslänge beträgt für $\tau = 25$ μ s und $D_T = 10^{-7}$ cm²/s $R_T = 16$ nm, was ebenfalls vergleichbar mit Alq₃ wäre. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Triplett-Diffusionslänge aufgrund des stark dispersiven Charakters des Transports nicht von Bedeutung ist.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein Verfahren vorgestellt, mit dem es möglich ist Eigenschaften des Exzitonentransports in organischen Halbleitern zu bestimmen und Diffusionskonstanten zu extrahieren. Dadurch wurden Einblicke auf mikroskopischer Ebene möglich, die eine Interpretation der Transportdynamik erlauben. Von den drei untersuchten Systemen Aluminium-tris-(8-hydroxychinolin) [Alq₃], 4,9-Bis(triphenyl-silyl)dibenzofuran [BTPS-DBF] und einem Merocyanin, diente vor allem Alq₃ der umfassenden Prüfung und Analyse. Zur Umsetzung des Verfahrens wurde ein kinetisches Monte-Carlo Programm implementiert, mit dem die zeitliche Entwicklung des Diffusionskoeffizienten simuliert werden kann. Im Rahmen des inkohärenten elektronischen Energietransfers wird der Transport der Exzitonen als *Hüpfprozess* von Molekül zu Molekül aufgefasst. Der Fokus lag auf der adäquaten Berechnung der für den *Hüpfprozess* benötigten Übergangsraten. Diese lassen sich durch ein elektronisches Kopplungselement und die Franck-Condon-gewichtete Zustandsdichte ausdrücken. Beide Bestandteile der Übergangsrate wurden vornehmlich mit quantenchemischen Methoden bestimmt, unter Verwendung der Strukturen amorph oder kristalliner Phasen¹. Somit vereint das Verfahren Modellierungstechniken verschiedener Zeit- und Genauigkeitsskalen.

Es wurde eine effiziente Methode zur Berechnung der Kopplungselemente implementiert. Diese Methode erweitert die Wechselwirkung zwischen den lokalisierten Übergangsdichten zweier Moleküle um sogenannte *charge-transfer* (CT)-Beiträge. Es konnte gezeigt werden, dass diese CT-Beiträge generell für kurze zwischenmolekulare Abstände (kleiner als 10 Å) signifikant sind. Hinsichtlich der Transporteigenschaften stellte sich heraus, dass die CT-Beiträge vor allem für den Triplett-Transport in Alq₃ bedeutsam sind, da hier die zwischenmolekularen Abstände klein sind. In BTPS-DBF sind die Moleküle durch die sterisch anspruchsvollen Triphenyl-Einheiten weit separiert. Auch die Abstände zwischen den untersuchten Merocyaninen sind relativ groß, so dass für diese beiden Systeme die CT-Beiträge keine Rolle spielen.

Zur Berechnung der Franck-Condon-gewichteten Zustandsdichte wurden zwei analytische Näherungen, die Marcus-Theorie und die Jortner-Bixon-Gleichung, anhand eines Referenzmodells untersucht. Im Referenzmodell wurden die dazu benötigten Franck-Condon-Faktoren der Absorption und Emission aus den molekularen Huang-Rhys-Faktoren berechnet und die Wechselwirkung mit der Umgebung durch ein Brownsches Os-

¹Die amorphen Strukturen stammen aus molekular-dynamischen Simulationen mit Kraftfeldmethoden. Diese wurden von den Kooperationspartnern am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz und bei der BASF SE freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

zillatormodell berücksichtigt². Die Jortner-Bixon-Gleichung reduziert die Beschreibung aller internen Schwingungsmoden des Moleküls auf eine effektive Mode; allerdings ist die qualitative Form der so erzeugten Zustandsdichte meist nicht korrekt. Dies spiegelt sich auch im resultierenden Transportverhalten wieder, das mit der Jortner-Bixon-Gleichung oftmals nicht korrekt beschrieben wurde. Hier ist die Marcus-Gleichung, obwohl sie die Beschreibung noch stärker vereinfacht, für die drei untersuchten Systeme zumeist besser geeignet, da sie die qualitativ korrekte Form der Zustandsdichte liefert.

Aus diesem Grund bezieht sich die folgende physikalische Interpretation auf die Ergebnisse, die unter Verwendung des Referenzmodells zur Berechnung der Franck-Condon-gewichteten Zustandsdichte erhalten wurden. Bezüglich des zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten zeigen die drei Systeme die Gemeinsamkeit, dass für kurze Simulationszeiten jeweils subdiffusives Verhalten für Singulett- und Triplett-Exzitonen auftritt. Der Diffusionskoeffizient ist nicht konstant, sondern nimmt in diesem Zeitbereich stetig ab. Für Singulett-Exzitonen strebt der Diffusionskoeffizient bereits wenige Nanosekunden nach Erzeugung des Exzitons gegen einen konstanten Wert und das normale Diffusionsregime wird meist innerhalb der Lebensdauer des Exzitons erreicht. Für Triplett-Exzitonen wird das normale Regime oft erst im Sekundenbereich erreicht, was häufig die Lebensdauer des Exzitons übersteigt.

Es konnte gezeigt werden, dass der Größenunterschied der Diffusionskonstante zwischen Singulett- und Triplett-Exzitonen hauptsächlich auf die verschiedenen Reichweiten der Kopplungselemente zurückzuführen ist. Die langreichweitigen Singulett-Kopplungselemente ermöglichen die Bildung eines stark verzweigten Netzwerks zwischen möglichen Transfermolekülen. Es sind vor allem die Transferschritte zwischen weit entfernten Molekülen, die das Transportverhalten der Singulett-Exzitonen bestimmen. Die Triplett-Kopplungselemente sind kurzreichweitig, weshalb der Transport nur durch Übergänge zwischen nächsten Nachbarn erfolgt. Die Bewegungsmöglichkeiten des Triplett-Exzitons sind dadurch eingeschränkt und dies ist ein Grund dafür, weshalb der Triplett-Transport stärker subdiffusives Verhalten zeigt.

Die extrahierte Diffusionskonstante stimmt im Fall von Alq₃ für Singulett-Exzitonen gut mit den experimentellen Vergleichswerten überein. Die Triplett-Diffusionskonstante weicht um ein bis zwei Größenordnungen von dem experimentellen Referenzwert ab, da durch das anomale Verhalten der Triplett-Exzitonen eine direkte Vergleichbarkeit nicht gewährleistet ist. Es kann dennoch gefolgert werden, dass sowohl der Verlauf des zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten als auch die im Langzeitbereich extrahierte Diffusionskonstante durch das Referenzmodell zur Berechnung der Franck-Condon-gewichteten Zustandsdichte korrekt wiedergegeben wird.

In Alq₃ sind die niedrigsten drei angeregten Zustände jeweils auf einem der drei Liganden lokalisiert und energetisch nahezu entartet. Die Berücksichtigung der *intramolekularen*

²Ein vergleichbarer Ansatz zur Berechnung der Übergangsraten wurde während der Fertigstellung dieser Arbeit publiziert und zur Simulation der Exzitonendiffusion in kristallinem Anthracen verwendet [162]. Ein Vergleich mit anderen Ansätzen wie der Marcus- oder Jortner-Gleichung findet in Lit. [162] jedoch nicht statt.

Kopplung zwischen diesen angeregten Zuständen begünstigt die Bildung eines stärker verzweigten Netzwerks, was vor allem für den Triplett-Transport von Bedeutung ist. Amorphes Alq₃ zeigt aufgrund des großen Dipolmoments eine relativ breite Verteilung der Lageenergien. Diese hohe energetische Unordnung schränkt den Exzitonentransport zusätzlich ein.

Im Gegensatz dazu ist die energetische Unordnung in BTPS-DBF aufgrund des kleinen Dipolmoments gering. Der Exzitonentransport wird in diesem System durch den Dibenzofuran-Kern vermittelt. Die Singulett-Diffusionskonstante ist vergleichbar mit der des Alq₃, allerdings ist die Triplett-Diffusion nahezu eingefroren. Da der zwischenmolekulare Abstand erhöht ist, führen die kleinen Triplett-Kopplungselemente nur zu einem sehr schwachen Netzwerk zwischen möglichen Transfermolekülen. Die Triplett-Diffusion wird dadurch verhindert.

Das untersuchte Merocyanin weist bezüglich der Singulett-Diffusion ähnliche Eigenschaften und Diffusionskonstanten wie Alq₃ und BTPS-DBF auf. Dagegen ist die Triplett-Diffusion in diesem System zwar nicht eingefroren wie in BTPS-DBF, aber deutlich anomaler als in Alq₃. Dies wird auf eine breite Verteilung der Übergangsraten zurückgeführt. Daraus resultiert eine ungleichmäßige Wartezeitverteilung des transportierten Exzitons, was zum subdiffusiven Verhalten der Triplett-Exzitonen führt.

Durch das in dieser Arbeit entwickelte, computergestützte Verfahren ist es möglich den Transport von Exzitonen in organischen Halbleitern ohne Vorgabe semi-empirischer Parameter zu simulieren und Transportmechanismen auf molekularer Ebene zu analysieren. Somit ist es denkbar, dass darauf aufbauend die Effizienz organischer Leuchtdioden hinsichtlich des Exzitonentransports gezielt verbessert werden kann. Es ist zudem vorstellbar, mit dem beschriebenen Verfahren in Zukunft neue, bislang unbekannte Stoffe auf ihre Anwendbarkeit in der organischen Elektronik zu untersuchen. Einen möglichen Ausblick stellt die Simulation des Transports mehrerer Exzitonen gleichzeitig dar. Dadurch könnten Transportphänomene untersucht werden, die explizit von der Dichte der Exzitonen abhängen. Andererseits wäre es auch interessant nicht nur den Transport von Exzitonen, sondern auch gleichzeitig den der Ladungsträger zu simulieren.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Walter, V. Krämer, V. Settels und B. Engels, *Chemie unserer Zeit*. **47**, 142 (2013).
- [2] A. Köhler, *Blick die Forsch. - Mitteilungen der Univ. Bayreuth*. **49**, 1 (2011).
- [3] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito und K. Seki, *Adv. Mater.* **11**, 605 (1999).
- [4] M. Deußen und H. Bässler, *Chemie unserer Zeit*. **31**, 76 (1997).
- [5] C. Winder und N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **14**, 1077 (2004).
- [6] S. Günes, H. Neugebauer und N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **107**, 1324 (2007).
- [7] J.-l. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu und J. Cornil, *Chem. Rev.* **104**, 4971 (2004).
- [8] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey und J.-L. Brédas, *Chem. Rev.* **107**, 926 (2007).
- [9] X. Yang und J. Loos, *Macromolecules*. **40**, 1353 (2007).
- [10] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger und G. C. Bazan, *Nat. Mater.* **6**, 497 (2007).
- [11] M. Silver, K. Risko und H. Bässler, *Phil. Mag. B*. **40**, 247 (1979).
- [12] R. Hesse und H. Bässler, *Phys. Status Solidi B*. **101**, 481 (1980).
- [13] G. Schönherr, R. Eiermann, H. Bässler und M. Silver, *Chem. Phys.* **52**, 287 (1980).
- [14] G. Schönherr, H. Bässler und M. Silver, *Phil. Mag. B*. **44**, 369 (1981).
- [15] M. Silver, G. Schönherr und H. Bässler, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 352 (1982).
- [16] R. Jankowiak, B. Ries und H. Bässler, *Phys. Status Solidi B*. **124**, 363 (1984).
- [17] R. Richert und H. Bässler, *J. Chem. Phys.* **84**, 3567 (1986).
- [18] B. Ries, H. Bässler und M. Silver, *Phil. Mag. B*. **54**, 141 (1986).
- [19] B. Hartenstein und H. Bässler, *J. Non. Cryst. Solids*. **190**, 112 (1995).

- [20] C. Madigan und V. Bulović, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 1 (2006).
- [21] W. Pasveer, J. Cottaar, C. Tanase, R. Coehoorn, P. A. Bobbert, P. Blom, D. de Leeuw und M. Michels, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 1 (2005).
- [22] R. Coehoorn, W. Pasveer, P. A. Bobbert und M. Michels, *Phys. Rev. B.* **72**, 1 (2005).
- [23] Y. Y. Yimer, P. A. Bobbert und R. Coehoorn, *J. Phys. Condens. Matter.* **20**, 335204 (2008).
- [24] J. J. M. van der Holst, F. W. A. van Oost, R. Coehoorn und P. A. Bobbert, *Phys. Rev. B.* **83**, 085206 (2011).
- [25] J. Cottaar, R. Coehoorn und P. A. Bobbert, *Phys. Rev. B.* **85**, 245205 (2012).
- [26] R. Coehoorn und P. A. Bobbert, *Phys. Status Solidi A.* **209**, 2354 (2012).
- [27] L. van Dijk, F. C. Spano und P. A. Bobbert, *Chem. Phys. Lett.* **529**, 69 (2012).
- [28] J. Kwiatkowski, J. Nelson, H. Li, J.-L. Brédas, W. Wenzel und C. Lennartz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1852 (2008).
- [29] Y. Nagata und C. Lennartz, *J. Chem. Phys.* **129**, 034709 (2008).
- [30] A. Lukyanov, C. Lennartz und D. Andrienko, *Phys. Status Solidi A.* **6**, 1 (2009).
- [31] V. Rühle, C. Junghans, A. Lukyanov, K. Kremer und D. Andrienko, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 3211 (2009).
- [32] A. Lukyanov und D. Andrienko, *Phys. Rev. B.* **82**, 193202 (2010).
- [33] V. Rühle, A. Lukyanov, F. May, M. Schrader, T. Vehoff, J. Kirkpatrick, B. Baumeier und D. Andrienko, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3335 (2011).
- [34] V. Stehr, J. Pfister, R. F. Fink, B. Engels und C. Deibel, *Phys. Rev. B.* **83**, 155208 (2011).
- [35] F. May, M. Al-Helwi, B. Baumeier, W. Kowalsky, E. Fuchs, C. Lennartz und D. Andrienko, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 13818 (2012).
- [36] B. Baumeier, F. May, C. Lennartz und D. Andrienko, *J. Mater. Chem.* **22**, 10971 (2012).
- [37] A. Fuchs, T. Steinbrechner, M. S. Mommer, Y. Nagata, M. Elstner und C. Lennartz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 4259 (2012).
- [38] T. Förster, *Ann. Phys.* **2**, 55 (1948).

- [39] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953).
- [40] J. Jortner, S. A. Rice und J. L. Katz, *J. Chem. Phys.* **42**, 309 (1965).
- [41] R. D. Harcourt, G. D. Scholes und K. P. Ghiggino, *J. Chem. Phys.* **101**, 10521 (1994).
- [42] G. D. Scholes, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 57 (2003).
- [43] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24**, 966 (1956).
- [44] P. F. Barbara, T. J. Meyer und M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **100**, 13148 (1996).
- [45] M. A. Baldo und S. R. Forrest, *Phys. Rev. B.* **62**, 10958 (2000).
- [46] M. A. Baldo, D. F. O'Brien und S. R. Forrest, *Phys. Rev. B.* **60**, 14422 (1999).
- [47] S. W. Haan und R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **68**, 1879 (1978).
- [48] C. R. Gochanour, H. C. Andersen und M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **70**, 4254 (1979).
- [49] K. Godzik und J. Jortner, *Chem. Phys. Lett.* **63**, 428 (1979).
- [50] K. Kopitzki und P. Herzog, Einführung in die Festkörperphysik, in *Einführung die Festkörperphysik* Kapitel 4, S. 485. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 6. Aufl., 2007.
- [51] J. Jortner, S. A. Rice und R. Silbey, Excitons and Energy Transfer in Molecular Crystals, in *Mod. Quantum Chem.*, hrsg. durch O. Sinanoglu Kapitel 2, S. 139. Acad. Press, New York, 3. Aufl., 1965.
- [52] J. Friedrich und D. Haarer, *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.* **23**, 113 (1984).
- [53] J. R. Reimers, *J. Chem. Phys.* **115**, 9103 (2001).
- [54] F. Duschinskii, *Acta. Physicochim. URSS.* **7**, 551 (1937).
- [55] J. Friedrich, J. Swalen und D. Haarer, *J. Chem. Phys.* **73**, 705 (1980).
- [56] L. Gisslén und R. Scholz, *Phys. Rev. B.* **80**, 1 (2009).
- [57] B. Fückel, A. Köhn, M. Harding, G. Diezemann, G. Hinze, T. Basché und J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **128**, 074505 (2008).
- [58] G. D. Scholes und K. P. Ghiggino, *J. Chem. Phys.* **101**, 1251 (1994).
- [59] V. May und O. Kühn. *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2. Aufl., 2008.

- [60] E. K. L. Yeow, D. J. Haines, K. P. Ghiggino und M. N. Paddon-Row, *J. Phys. Chem. A*. **103**, 6517 (1999).
- [61] M. Pabst, D. Sundholm und A. Koehn, *J. Phys. Chem. C*. **116**, 15203 (2012).
- [62] S. Mukamel. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford University Press, New York, 1995.
- [63] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling und B. P. Flannery. *Numerical Recipes : the art of scientific computing*. Cambridge University Press, Cambridge, 3. Aufl., 2007.
- [64] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24**, 979 (1956).
- [65] M. Bixon und J. Jortner, *Adv. Chem. Phys.* **106-107**, 1 (1999).
- [66] S. Speiser, *Chem. Rev.* **96**, 1953 (1996).
- [67] G. Herzberg und E. Teller, *Z. Phys. Chem. Abt. B*. **21**, 410 (1933).
- [68] S. H. Lin und H. Eyring, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. **71**, 3802 (1974).
- [69] R. Marcus und N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta*. **811**, 265 (1985).
- [70] R. A. Marcus, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 599 (1993).
- [71] A. Köhler und H. Bässler, *Mater. Sci. Eng. R*. **66**, 71 (2009).
- [72] K. J. Fujimoto, *J. Chem. Phys.* **137**, 034101 (2012).
- [73] J. Vura-Weis, M. Newton, M. Wasielewski und J. Subotnik, *J. Phys. Chem. C*. **114**, 20449 (2010).
- [74] E. Alguire und J. E. Subotnik, *J. Chem. Phys.* **135**, 044114 (2011).
- [75] R. Cave und M. Newton, *Chem. Phys. Lett.* **249**, 15 (1996).
- [76] R. J. Cave und M. D. Newton, *J. Chem. Phys.* **106**, 9213 (1997).
- [77] C.-P. Hsu, Z.-Q. You und H.-C. Chen, *J. Phys. Chem. C*. **112**, 1204 (2008).
- [78] H.-C. Chen, Z.-Q. You und C.-P. Hsu, *J. Chem. Phys.* **129**, 084708 (2008).
- [79] C.-P. Hsu, *Acc. Chem. Res.* **42**, 509 (2009).
- [80] B. P. Krueger, G. D. Scholes und G. R. Fleming, *J. Phys. Chem. B*. **102**, 9603 (1998).
- [81] J. B. Foresman und M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem.* **96**, 135 (1992).

-
- [82] N. G. van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, rev. erw. Aufl., 1992.
- [83] D. T. Gillespie und E. Seitaridou. *Simple Brownian Diffusion: An Introduction to the Standard Theoretical Models*. Oxford University Press, Oxford, 1. Aufl., 2013.
- [84] M. N. Barber und B. W. Ninham. *Random and restricted walks*. Gordon and Breach, Science Publishers, Inc., New York, 1970.
- [85] D. Frenkel und B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*. ACADEMIC PRESS, California, USA, 2. Aufl., 2002.
- [86] J.-P. Bouchaud und A. Georges, *Phys. Rep.* **195**, 127 (1990).
- [87] J. Bisquert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3175 (2008).
- [88] D. Stauffer, C. Schulze und D. W. Heermann, *J. Biol. Phys.* **33**, 305 (2007).
- [89] J. W. Haus und K. W. Kehr, *Phys. Rep.* **150**, 263 (1987).
- [90] A. F. Voter, Introduction to the Kinetic Monte Carlo Method, in *Radiation Effects in Solids*, hrsg. durch K. E. Sickafus, E. A. Kotomin und B. P. Uberuaga, Kapitel 1, S. 1–23. Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2007.
- [91] TURBOMOLE V6.3 2011, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [92] A. Schäfer, H. Horn und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992).
- [93] A. Schäfer, C. Huber und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **100**, 5829 (1994).
- [94] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 143 (1998).
- [95] F. Weigend und R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- [96] A. Szabo und N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, Mineola, 1. Aufl., 1996.
- [97] J. Schirmer, *Phys. Rev. A* **26**, 2395 (1982).
- [98] A. B. Trofimov und J. Schirmer, *J. Phys. B* **28**, 2299 (1995).
- [99] C. Hättig, *Adv. Quant. Chem.* **50**, 37 (2005).
- [100] A. Dreuw, J. L. Weisman und M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **119**, 2943 (2003).

- [101] Y. Akinaga und S. Ten-No, *Int. J. Quant. Chem.* **109**, 1905 (2009).
- [102] T. Stein, L. Kronik und R. Baer, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 2818 (2009).
- [103] T. Stein, L. Kronik und R. Baer, *J. Chem. Phys.* **131**, 244119 (2009).
- [104] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* **38**, 3098 (1988).
- [105] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **37**, 785 (1988).
- [106] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
- [107] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [108] A. Klamt und G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2**, 799 (1993).
- [109] A. Schäfer, A. Klamt, D. Sattel, J. C. W. Lohrenz und F. Eckert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2187 (2000).
- [110] B. Lunkenheimer und A. Köhn, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 977 (2013).
- [111] R. F. Fink, J. Pfister, A. Schneider, H. Zhao und B. Engels, *Chem. Phys.* **343**, 353 (2008).
- [112] U. C. Singh und P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.* **5**, 129 (1984).
- [113] J. W. Ponder. TINKER: Software Tools for Molecular Design, 2011.
- [114] W. Heller, A. Filoramo, P. Roussignol und U. Bockelmann, *Solid. State. Electron.* **40**, 725 (1996).
- [115] O. V. Mikhnenko, F. Cordella, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom und M. A. Loi, *J. Phys. Chem. B.* **112**, 11601 (2008).
- [116] J. Ribierre, A. Ruseckas, I. D. W. Samuel, S. V. Staton und P. L. Burn, *Phys. Rev. B.* **77**, 085211 (2008).
- [117] M. A. Baldo, C. Adachi und S. R. Forrest, *Phys. Rev. B.* **62**, 10967 (2000).
- [118] K. M. Gaab und C. J. Bardeen, *J. Phys. Chem. A.* **108**, 10801 (2004).
- [119] S. Watanabe, A. Furube und R. Katoh, *J. Phys. Chem. A.* **110**, 10173 (2006).
- [120] C. W. Tang, S. A. VanSlyke und C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **65**, 3610 (1989).
- [121] I. Sokolik, R. Priestley, A. D. Walser, R. Dorsinville und C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4168 (1996).

-
- [122] C. L. Yang, Z. K. Tang, W. K. Ge, J. N. Wang, Z. L. Zhang und X. Y. Jian, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1737 (2003).
- [123] J. Kalinowski, V. Fattori und P. D. Marco, *Chem. Phys.* **266**, 85 (2001).
- [124] C. W. Tang und S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- [125] H. Tang, H. Liao, K. Xu, Z. Zhou und L. Zhu, *J. Lumin.* **118**, 39 (2006).
- [126] M. Cölle, C. Gärditz und A. Mückl, *Synth. Met.* **147**, 97 (2004).
- [127] M. A. Baldo, D. F. O'brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson und S. R. Forrest, *Nature.* **395**, 151 (1998).
- [128] M. Segal, M. Singh, K. Rivoire, S. Difley, T. Van Voorhis und M. A. Baldo, *Nat. Mater.* **6**, 374 (2007).
- [129] T. Tsuboi und Y. Torii, *J. Non. Cryst. Solids.* **356**, 2066 (2010).
- [130] T. Fukushima und H. Kaji, *Org. Electron.* **13**, 2985 (2012).
- [131] H. Bi, D. Chen, D. Li, Y. Yuan, D. Xia, Z. Zhang, H. Zhang und Y. Wang, *Chem. Commun.* **47**, 4135 (2011).
- [132] J. A. Piest, M. Anni, R. Cingolani und G. Gigli, *Synth. Met.* **158**, 1062 (2008).
- [133] M. Cölle, C. Gärditz und M. Braun, *J. Appl. Phys.* **96**, 6133 (2004).
- [134] M. Cölle und C. Gärditz, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3160 (2004).
- [135] S. Zhang, J. Song, T. Kreouzis und W. P. Gillin, *J. Appl. Phys.* **106**, 043511 (2009).
- [136] M. Cölle und W. Brütting, *Phys. Status Solidi A.* **201**, 1095 (2004).
- [137] H. D. Burrows, M. Fernandes, J. Seixas de Melo, A. P. Monkman und S. Navaratnam, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 15310 (2003).
- [138] M. Cölle und C. Gärditz, *J. Lumin.* **110**, 200 (2004).
- [139] A. Curioni, M. Boero und W. Andreoni, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 263 (1998).
- [140] M. Utz, C. Chen, M. Morton und F. Papadimitrakopoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1371 (2003).
- [141] M. Brinkmann, G. Gadret, M. Muccini, C. Taliani, N. Masciocchi und A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 5147 (2000).

- [142] M. Cölle, R. E. Dinnebier und W. Brütting, *Chem. Commun.* **49**, 2908 (2002).
- [143] M. Cölle, J. Gmeiner, W. Milius, H. Hillebrecht und W. Brütting, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 108 (2003).
- [144] M. Cölle, S. Forero-Lenger, J. Gmeiner und W. Brütting, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 2958 (2003).
- [145] M. Muccini, M. A. Loi, K. Kenevey, R. Zamboni, N. Masciocchi und A. Sironi, *Adv. Mater.* **16**, 861 (2004).
- [146] H. Bi, H. Zhang, Y. Zhang, H. Gao, Z. Su und Y. Wang, *Adv. Mater.* **22**, 1631 (2010).
- [147] M. Braun, J. Gmeiner, M. Tzolov, M. Coelle, F. D. Meyer, W. Milius, H. Hillebrecht, O. Wendland, J. U. von Schütz, und W. Brütting, *J. Chem. Phys.* **114**, 9625 (2001).
- [148] R. L. Martin, J. D. Kress, I. H. Campbell und D. L. Smith, *Phys. Rev. B.* **61**, 15804 (2000).
- [149] M. Schreiber und C. Fuchs, *J. Lumin.* **66-67**, 516 (1996).
- [150] J. R. Miller, L. T. Calcaterra und G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3047 (1984).
- [151] A. Miller und E. Abrahams, *Phys. Rev.* **2120**, 745 (1960).
- [152] R. F. Fink, J. Seibt, V. Engel, M. Renz, M. Kaupp, S. Lochbrunner, H.-M. Zhao, J. Pfister, F. Würthner, und B. Engels, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12858 (2008).
- [153] Y. Nagata, *ChemPhysChem.* **11**, 474 (2010).
- [154] S. V. Novikov und A. V. Vannikov, *J. Phys. Chem.* **99**, 14573 (1995).
- [155] S. T. Hoffmann, S. Athanasopoulos, D. Beljonne, H. Bässler und A. Köhler, *J. Phys. Chem. C.* **116**, 16371 (2012).
- [156] U. Rösch, S. Yao, R. Wortmann und F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7026 (2006).
- [157] K. Goto, R. Omae, M. Yamaji und T. Shinmyozu, *J. Photochem.* **194**, 92 (2008).
- [158] N. Kato, K. Yuasa, T. Araki, I. Hirosawa, M. Sato, N. Ikeda, K.-i. Iimura und Y. Uesu, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 136404 (2005).
- [159] Y. Hamanaka, H. Kurasawa, A. Nakamura, Y. Uchiyama, K. Marumoto und S. Kuroda, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 233 (2002).

-
- [160] A. Ojala, A. Petersen, A. Fuchs, R. Lovrincic, C. Pölking, J. Trollmann, J. Hwang, C. Lennartz, H. Reichelt, H. W. Höffken, A. Pucci, P. Erk, T. Kirchartz, und F. Würthner, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 86 (2012).
- [161] Y. Hamanaka, H. Kurasawa, A. Nakamura, Y. Uchiyama, K. Marumoto und S. Kuroda, *J. Lumin.* **94-95**, 451 (2001).
- [162] L. Grisanti, Y. Olivier, L. Wang, S. Athanasopoulos, J. Cornil und D. Beljonne, *Phys. Rev. B.* **88**, 035450 (2013).
- [163] T. Petrenko und F. Neese, *J. Chem. Phys.* **137**, 234107 (2012).
- [164] H. Lin und D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **117**, 185 (2007).
- [165] M. Eichinger, P. Tavan, J. Hutter und M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **110**, 10452 (1999).
- [166] J. M. Olsen, K. Aidas und J. Kongsted, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 3721 (2010).
- [167] U. F. Röhrig, I. Frank, J. Hutter, A. Laio, J. Vandevondele und U. Rothlisberger, *ChemPhysChem.* **4**, 1177 (2003).
- [168] K. Sneskov, E. Matito, J. Kongsted und O. Christiansen, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 839 (2010).
- [169] K. Sneskov, T. Schwabe, J. Kongsted und O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **134**, 104108 (2011).
- [170] T. Schwabe, K. Sneskov, J. M. Haugaard Olsen, J. Kongsted, O. Christiansen und C. Hättig, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 3274 (2012).
- [171] C. J. Cramer und D. G. Truhlar, *Chem. Rev.* **99**, 2161 (1999).
- [172] J. Tomasi, B. Mennucci und R. Cammi, *Chem. Rev.* **105**, 2999 (2005).
- [173] J. Tomasi, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **1**, 855 (2011).
- [174] A. Klamt, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **1**, 699 (2011).
- [175] B. Mennucci, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1666 (2010).
- [176] S. Miertus, E. Scrocco und J. Tomasi, *Chem. Phys.* **55**, 117 (1981).
- [177] J. W. Ponder, C. Wu, P. Ren, V. S. Pande, J. D. Chodera, M. J. Schnieders, I. Haque, D. L. Mobley, D. S. Lambrecht, R. A. DiStasio, M. Head-Gordon, G. N. I. Clark, M. E. Johnson, und T. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. B.* **114**, 2549 (2010).
- [178] A. Toukmaji und J. Board, *Comput. Phys. Comm.* **95**, 73 (1996).

- [179] T. Darden, D. York und L. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **98**, 10089 (1993).
- [180] J. L. Leva, *ACM Trans. Math. Softw.* **18**, 449 (1992).
- [181] G. D. Scholes, R. D. Harcourt und K. P. Ghiggino, *J. Chem. Phys.* **102**, 9574 (1995).
- [182] G. D. Scholes und R. D. Harcourt, *J. Chem. Phys.* **104**, 5054 (1996).
- [183] G. D. Scholes und G. Rumbles, *Nat. Mater.* **5**, 683 (2006).
- [184] K. J. Fujimoto und S. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14152 (2009).
- [185] K. J. Fujimoto und W. Yang, *J. Chem. Phys.* **129**, 054102 (2008).
- [186] J. F. Stanton und J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **111**, 8785 (1999).
- [187] S. Krause, M. B. Casu, A. Schöll und E. Umbach, *New J. Phys.* **10**, 085001 (2008).
- [188] E. Ito, Y. Washizu, N. Hayashi, H. Ishii, N. Matsuie, K. Tsuboi, Y. Ouchi, Y. Harima, K. Yamashita, und K. Seki, *J. Appl. Phys.* **92**, 7306 (2002).
- [189] K. Sugi, H. Ishii, Y. Kimura, M. Niwano, E. Ito, Y. Washizu, N. Hayashi, Y. Ouchi und K. Seki, *Thin Solid Films.* **464–465**, 412 (2004).
- [190] Y. Okabayashi, E. Ito, T. Isoshima, H. Ito und M. Hara, *Thin Solid Films.* **518**, 839 (2009).
- [191] Y. Okabayashi, E. Ito, T. Isoshima und M. Hara, *Appl. Phys. Express.* **5**, 055601 (2012).

A. Technische Details

A.1. Approximation von Reorganisationsenergie und Huang-Rhys-Faktor

Wie bereits in den Unterkapiteln 1.2 und 1.3 beschrieben, lassen sich die Reorganisationsenergie und der Huang-Rhys-Faktor für den Grundzustand und den angeregten Zustand jeweils als Summe über die einzelnen Komponenten λ_ν bzw. S_ν darstellen:

$$\lambda = \sum_{\nu} \lambda_{\nu} \quad \text{und} \quad S = \sum_{\nu} S_{\nu} \quad (\text{A.1})$$

Die Komponenten werden durch die massegewichteten Normalkoordinaten Q_ν ausgedrückt (Gl. (1.3) und (1.7)) und in diesem Abschnitt wird erklärt, wie diese Komponenten approximativ berechnet werden können [7, 163]. Dazu ist zunächst eine Normalmodenanalyse erforderlich.

Zur Durchführung dieser Normalmodenanalyse betrachtet man die Hesse-Matrix \mathbf{H} mit den Elementen $H_{\mu\nu} = \partial^2 / (\partial x_\mu \partial x_\nu)$ am Potentialminimum des Grundzustandes in kartesischen Koordinaten x_ν . Die Indizes μ, ν laufen von $1, \dots, 3N$, da das Molekül N Atome besitzt und jedes Atom durch eine kartesische x-, y-, z-Komponente charakterisiert ist. Die Transformation in massegewichtete Koordinaten X_ν geschieht folgendermaßen:

$$X_\nu = M_{\nu\nu} \cdot x_\nu = \sqrt{m_\nu} \cdot x_\nu, \quad (\text{A.2})$$

wobei x_ν die kartesische Koordinate ist und m_ν die zugehörige Masse des Atoms ν . Damit folgt für die Massengewichtung der Hesse-Matrix:

$$K_{\mu\nu} = M_{\mu\mu}^{-1} \cdot H_{\mu\nu} \cdot M_{\nu\nu}^{-1}. \quad (\text{A.3})$$

Diagonalisieren von \mathbf{K} liefert als Eigenwerte die harmonischen Schwingungsfrequenzen ω_ν :

$$\Omega_{\mu\nu} = \sum_{\kappa\lambda} U_{\kappa\mu} \cdot K_{\kappa\lambda} \cdot U_{\lambda\nu} \quad \rightarrow \quad \Omega_{\nu\nu} = \omega_\nu^2; \quad \Omega_{\mu\nu} = 0 \quad (\mu \neq \nu) \quad (\text{A.4})$$

Die massegewichteten Normalkoordinaten des Grundzustandes Q_ν^0 können durch die Transformation:

$$Q_\nu^0 = \sum_{\mu} U_{\mu\nu} X_\mu \quad (\text{A.5})$$

erhalten werden.

Zur Berechnung von λ_ν^* der Absorption:

$$\lambda_\nu^* = \frac{1}{2}\omega_\nu^2(Q_{\text{eq},\nu}^* - Q_{\text{eq},\nu}^0)^2 = \frac{1}{2}\omega_\nu^2(\Delta Q_{\text{eq},\nu})^2 \quad (\text{A.6})$$

wird die Verschiebung der Normalkoordinaten $\Delta Q_{\text{eq},\nu}$ und die Schwingungsfrequenz ω_ν benötigt. In der *parallel mode approximation* wird (vereinfachend) angenommen, dass Grundzustand und angeregter Zustand die gleichen Kraftkonstanten besitzen, also durch denselben Satz von Normalkoordinaten beschrieben werden können. Es werden deshalb die Frequenzen ω_ν und \mathbf{K} des Grundzustandes auch für den angeregten Zustand verwendet.

Zur Approximation von $\Delta Q_{\text{eq},\nu}$ für den Absorptionsprozess wird der elektronische Gradient des angeregten Zustandes $g_\nu^* = \partial/\partial x_\nu$ an der Gleichgewichtsposition $Q_{\text{eq},\nu}^0$ des Grundzustandes benutzt. Der Gradient muss ebenfalls massengewichtet werden, um anschließend mit der unitären Matrix \mathbf{U} , die \mathbf{K} diagonalisiert, in das Normalkoordinatensystem transformiert werden zu können:

$$\phi_\nu^* = \sum_{\kappa} U_{\kappa\nu} \cdot M_{\kappa\kappa}^{-1} \cdot g_\kappa^*. \quad (\text{A.7})$$

Für die Energie E_ν entlang der Auslenkung ΔQ_ν im Potential der Normalmode gilt durch Taylor-Entwicklung:

$$\tilde{E}_\nu = \phi_\nu^* \Delta Q_\nu + \frac{1}{2}\omega_\nu^2 \Delta Q_\nu^2 \quad \rightarrow \quad \Delta Q_{\text{eq},\nu} = -\frac{\phi_\nu^*}{\omega_\nu^2} \left[\text{da } \frac{d\tilde{E}_\nu}{d\Delta Q_\nu} = 0 \right] \quad (\text{A.8})$$

Und die gesuchte Komponente der Reorganisationsenergie lautet damit (in Anlehnung an Abb. 1.1):

$$\lambda_\nu^* = \frac{1}{2}\omega_\nu^2(\Delta Q_{\text{eq},\nu})^2 = \frac{1}{2} \frac{(\phi_\nu^*(Q_{\text{eq},\nu}^0))^2}{\omega_\nu^2} \quad (\text{A.9})$$

Zur Berechnung von λ_ν^0 der Emission wird stattdessen der elektronische Gradient des Grundzustandes ϕ_ν^0 an der Gleichgewichtsposition des angeregten Zustandes $Q_{\text{eq},\nu}^*$ eingesetzt:

$$\lambda_\nu^0 = \frac{1}{2} \frac{(\phi_\nu^0(Q_{\text{eq},\nu}^*))^2}{\omega_\nu^2} \quad (\text{A.10})$$

Daraus folgt für den Huang-Rhys-Faktor der Absorption S_ν :

$$S_\nu = \frac{\lambda_\nu^*}{\hbar\omega_\nu} = \frac{1}{2\hbar} \frac{(\phi_\nu^*(Q_{\text{eq},\nu}^0))^2}{\omega_\nu^3} \quad (\text{A.11})$$

und S_μ der Emission:

$$S_\mu = \frac{\lambda_\mu^0}{\hbar\omega_\mu} = \frac{1}{2\hbar} \frac{(\phi_\mu^0(Q_{\text{eq},\mu}^*))^2}{\omega_\mu^3} \quad (\text{A.12})$$

Die in diesem Abschnitt approximativ berechneten λ^* und λ^0 können mit den direkt berechneten Reorganisationsenergien gemäß Gl. (1.1) und (1.2) verglichen werden. Somit kann die Güte der Näherung festgestellt werden, und auch die Genauigkeit der Huang-Rhys-Faktoren abgeschätzt werden.

Berechnung der äußeren Reorganisationsenergie

Die äußere Reorganisationsenergie λ_o wird bedingt durch Polarisations- und Relaxationseffekte der umgebenden Moleküle, die auf die Änderung des elektronischen Zustands des zentralen Moleküls oder Donor-Akzeptor-Komplexes reagieren [7, 36]. Um diese Energieeffekte abzuschätzen kommen prinzipiell QM/MM-Methoden in Frage [164–170], die das zentrale Molekül quantenchemisch, die Umgebung jedoch Molekülmechanisch beschreiben. Diese liefern meist eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment, besitzen aber den Nachteil, dass eine aufwendige, statistische Mittelung über verschiedene Konfigurationen der Umgebung erfolgen muss. Um diesen Rechenaufwand zu umgehen, wurde hier auf Kontinuum-Solvatisierungsmodelle (*continuum solvation model*, CSM) zurückgegriffen [171–175], in welchen die Umgebung einzig durch seine Dielektrizitätskonstante ϵ charakterisiert wird. Dabei wird das aktive Zentrum in eine Kavität gebettet, die aus den van-der-Waals Radien konstruiert wird. Die Kavität stellt die Grenzfläche zur Umgebung dar. Das in dieser Arbeit verwendete *conductor-like screening model* (COSMO) [108] gehört zu der Klasse der polarisierbaren Kontinuumsmodellen (*polarizable continuum model*, PCM) [176]. Die Umgebung wird dabei durch polarisierbare (also verschiebbare) Oberflächenladungen repräsentiert. Die Wechselwirkung zwischen aktivem Zentrum und der Umgebung ist rein elektrostatischer Natur, deren Eigenschaften durch die dielektrische Konstante ϵ und deren Hochfrequenzlimit $\epsilon_\infty = n^2$ (Brechungsindex n), beschrieben wird. Um die Oberflächenladungen zu bestimmen muss das klassische elektrostatische Problem an der Grenzfläche gelöst werden [172]. COSMO liefert dabei einen der einfachsten Lösungsansätze dieses Problems, indem vorausgesetzt wird, bei dem umgebendem Medium handele es sich um einen idealen, metallischen Leiter mit $\epsilon = \infty$. Die Oberflächenladungen werden anschließend mit einem Faktor $f(\epsilon)$, der vom realen ϵ abhängt, skaliert.

Um die äußere Reorganisationsenergie abzuschätzen wurde eine Implementierung benutzt, die eine rigorose Beschreibung von angeregten Zuständen, die in Wechselwirkung mit der Umgebung stehen, ermöglicht [110]. Das in Lit. 110 beschriebene Vorgehen, erlaubt es angeregte Zustände zu beschreiben, die sowohl im Gleichgewicht als auch Nichtgleichgewicht mit der Umgebung stehen. In diesem Zusammenhang, bedeutet im Gleichgewicht, dass alle Freiheitsgrade der Umgebung (langsame Kernbewegung

und schnelle Elektronenbewegung) mit einem langlebigen elektronischen Zustand (z.B. Grundzustand) äquilibriert sind. In einem spezifischen Nichtgleichgewicht wurde zumindest den schnellen Freiheitsgraden (Elektronen) erlaubt, sich einem kurzlebigen Zustand anzupassen, während die langsamen Freiheitsgrade (Kerne) noch mit einem langlebigen Zustand äquilibriert sind. Das in Lit. 110 beschriebene Solvatationsmodell kann auf angeregte Zustände im Rahmen der CIS- und ADC(2)-Methode angewendet werden.

Die Idee zur Berechnung der äußeren Reorganisationsenergie λ_o ist, dass zunächst die vollständige Reorganisationsenergie λ berechnet wird, indem davon ausgegangen wird, dass alle Umgebungseffekte hinreichend durch den oben beschriebenen COSMO-Ansatz berücksichtigt sind. Durch Differenzbildung mit der inneren Reorganisationsenergie λ_i , berechnet ohne Umgebungseffekte, wird $\lambda_o (= \lambda - \lambda_i)$ schlussendlich erhalten.

Die Berechnung des gesamten λ erfolgt demnach analog zu den Gleichungen (1.1) und (1.2):

$$\lambda^* = \mathcal{G}_{\text{non-eq}}^*(\mathbf{R}_{\text{eq}}^0) - \mathcal{G}_{\text{eq}}^*(\mathbf{R}_{\text{eq}}^*), \quad (\text{A.13})$$

$$\lambda^0 = \mathcal{G}_{\text{non-eq}}^0(\mathbf{R}_{\text{eq}}^*) - \mathcal{G}_{\text{eq}}^0(\mathbf{R}_{\text{eq}}^0). \quad (\text{A.14})$$

$\mathcal{G}_{\text{non-eq}}^*$ ist die freie Enthalpie des angeregten Zustandes (Nichtgleichgewicht) nach einem vertikalen Übergang, d.h. die Kernanordnung \mathbf{R}_{eq}^0 entspricht der des Grundzustandes. Die langsamen Freiheitsgrade der Umgebung sind noch mit dem Grundzustand äquilibriert, während die schnellen Freiheitsgrade sich auf den angeregten Zustand einstellen konnten. $\mathcal{G}_{\text{eq}}^*$ ist entsprechend die freie Enthalpie des angeregten Zustandes (Gleichgewicht), wobei nun alle Freiheitsgrade mit diesem im Gleichgewicht stehen. Entsprechende Definitionen gelten für die freien Enthalpien des Grundzustandes $\mathcal{G}_{\text{non-eq}}^0$ und $\mathcal{G}_{\text{eq}}^0$, wobei in $\mathcal{G}_{\text{non-eq}}^0$ die langsamen Freiheitsgrade noch mit dem angeregten Zustand äquilibriert sind.

Zur Berechnung von λ gemäß Gl. (A.13) und (A.14) wurden dieselben Strukturen verwendet, wie schon in der Berechnung von λ_i gemäß Gl. (1.1) und (1.2), d.h. in dieser Arbeit wurden durchgängig die Strukturen des Grundzustandes und des angeregten Zustandes verwendet, ohne Umgebungseffekte in der Strukturoptimierung zu berücksichtigen. Somit enthält das berechnete λ_o keine Umgebungseffekte, die die Struktur des aktiven Donor-Akzeptor-Komplexes beeinflussen.

A.2. Approximation der Lageenergie

Berechnung der Lageenergie

Die Lageenergie eines Moleküls, das ein Exziton trägt, ergibt sich aus der gesamten Wechselwirkung des Moleküls mit seiner Umgebung (Elektrostatik, Austausch, induktive Wechselwirkungen, van-der-Waals etc.). Um die Berechnung zu vereinfachen wurde

nur die elektrostatische Wechselwirkung berücksichtigt, und diese anhand einer Coulombsumme über atomare Partiaalladungen beschrieben:

$$\epsilon_i = \epsilon_i^* - \epsilon_i^0 = \sum_{a \in i} \sum_{b \notin i} \frac{(q_a^* - q_a^0)q_b^0}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}} \quad (\text{A.15})$$

darin stellt q_a^* die Partiaalladung auf Atom a des Moleküls i im angeregten Zustand dar, q_a^0 die Partiaalladung von i im Grundzustand und q_b^0 entsprechend die atomare Ladung aller verbleibenden Moleküle des Systems in ihrem Grundzustand. Der interatomare Abstand ist durch $r_{ab} = |r_a - r_b|$ gegeben. Die Partiaalladungen stellen dabei eine Näherung der molekularen Elektronendichte dar. Sie wurden aus einem Fit des elektrostatischen Potentials erhalten (ESP-Fit mit den Kollman-Parametern [112]). Diese ESP-Fits sind so parametrisiert, dass sie in erster Näherung dasselbe Potential im Vakuum bei unendlich großem Abstand liefern wie die Referenzelektronendichte. Für diese Arbeit diente als Referenzdichte für den Grundzustand die MP2-Dichte und für den angeregten Zustand die mit ADC(2) berechnete Elektronendichte.

Da die Coulombwechselwirkung langreichweitig ist, konvergiert die Summe in Gl. (A.15) nur sehr langsam, es ist daher in jedem Fall erforderlich periodische Randbedingungen zu verwenden. Die Berechnung der Lageenergie nach Gl. (A.15) erfolgte mit dem Programmpaket **Tinker** [113,177]. Dieses verwendet die Ewaldsummation [178] und um die Konvergenz der Coulombsumme zusätzlich zu beschleunigen wurde die *particle-mesh-Ewald* (PME)-Technik eingesetzt [179].

Verteilung der Lageenergien

Die Lageenergieverteilung entspricht in der Regel einer Gaußverteilung mit der Standardabweichung $\sigma(\epsilon_i)$ (siehe auch Abb. D.3):

$$P(\epsilon_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(\epsilon_i - \langle\epsilon\rangle)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (\text{A.16})$$

Der Erwartungswert $\langle\epsilon\rangle$ kann von null verschieden sein, die Differenz $\Delta\epsilon_{ij} = \epsilon_j - \epsilon_i$ ist aber in jedem Fall um null zentriert, d.h. $\langle\Delta\epsilon_{ij}\rangle = 0$. Zwischen Breite der Verteilung von ϵ_i und $\Delta\epsilon_{ij}$ besteht eine einfache Beziehung, da sie aus derselben Menge berechnet werden:

$$\sigma^2(\Delta\epsilon_{ij}) = \langle\Delta\epsilon_{ij}^2\rangle - \langle\Delta\epsilon_{ij}\rangle^2 = \langle\Delta\epsilon_{ij}^2\rangle = 2(\langle\epsilon_i^2\rangle - \langle\epsilon_i\rangle^2) = 2 \cdot \sigma^2(\epsilon_i) \quad (\text{A.17})$$

Somit ergibt sich für die beiden Standardabweichungen $\sigma(\Delta\epsilon_{ij}) = \sqrt{2}\sigma(\epsilon_i)$.

Für den Ladungstransport konnte gezeigt werden, dass die zusätzliche Berechnung selbstkonsistenter Polarisationsbeiträge zur reinen Elektrostatik, die Breite $\sigma(\epsilon_i)$ um einen Faktor von 1.5 - 1.8 verkleinern kann [33,37]. Dabei werden die Polarisierbarkeiten der einzelnen Atome berücksichtigt. Somit wird dem System die Wechselwirkung zwischen

Dipolen und induzierten Dipolen erlaubt. Das elektrostatische Problem muss dadurch jedoch iterativ gelöst werden, was den Rechenaufwand etwas erhöht.

Das hier untersuchte Alq₃ weist mit etwa 4 Debye ein relativ großes Dipolmoment auf, welches im angeregten Zustand zusätzlich die Orientierung ändert. Die Vermutung, dass deshalb im Exzitonentransport Polarisierungseffekte eine ebenso große Rolle für die Verteilung der Lageenergien spielen, konnte nicht belegt werden. Für den S₁-Zustand wurden die Lageenergien für einen Schnappschuss mit 392 Molekülen mit Polarisierung zu $\sigma(\epsilon_i) = 0.1148$ eV und ohne Polarisierung zu $\sigma(\epsilon_i) = 0.1146$ eV berechnet. Der Unterschied ist marginal und es wurde wegen des höheren Rechenaufwandes darauf verzichtet Polarisierungsbeiträge zu den Lageenergien zu berücksichtigen.

Um die Korrelation zwischen den einzelnen Lagen zu untersuchen ist es üblich, eine abstandsabhängige Korrelationsfunktion zu definieren:

$$C(R_{ij}) = \frac{\langle (\epsilon_i - \langle \epsilon \rangle)(\epsilon_j - \langle \epsilon \rangle) \rangle_{R_{ij}}}{\langle (\epsilon_i - \langle \epsilon \rangle)^2 \rangle_{R_{ij}}} = \frac{\sum_i \sum_{j \in R_{ij}} (\epsilon_i - \langle \epsilon \rangle)(\epsilon_j - \langle \epsilon \rangle)}{\sum_i \sum_{j \in R_{ij}} (\epsilon_i - \langle \epsilon \rangle)^2}. \quad (\text{A.18})$$

Dabei wird $C(R_{ij})$ nur für die Menge der ϵ_j berechnet, die ein bestimmtes Abstandskriterium $R_1 < R_{ij} < R_2$ erfüllen, weswegen die Summe über j eingeschränkt ist. Ohne Einschränkung ist der Korrelationskoeffizient immer null, da die ϵ_i und ϵ_j aus derselben Menge stammen.

Ist die Korrelationsfunktion $C(R_{ij})$ für bestimmte zwischenmolekulare Abstände R_{ij} deutlich verschieden von null so sind die Lageenergien in diesem Bereich miteinander korreliert und es können sich in der energetischen Landschaft des untersuchten Systems Pfade ausbilden. Sind sie dagegen nicht korreliert, d.h. $C(R_{ij}) \approx 0$, ist die Energielandschaft strukturlos. Die Lageenergien können dann, wie im Ergebnisteil gezeigt wird, auch zufällig aus einer Gaußverteilung gemäß Gl. (A.16) mit gegebenem $\sigma(\epsilon_i)$ gezogen werden. Zur Erzeugung von gaußverteilten Zufallszahlen aus einer Gleichverteilung wurde der Algorithmus aus Lit. 180 im kinetischen Monte-Carlo Programm umgesetzt.

Analyse der Genauigkeit

In diesem Abschnitt wird die Genauigkeit der approximativen Berechnung der Coulombwechselwirkung untersucht, da hieraus letztlich die Lageenergien hervorgehen. Dazu wurde die zwischenmolekulare, elektrostatische Energie zweier Alq₃-Moleküle bei variierendem Abstand betrachtet. Einerseits wurde die Gesamtenergie als Coulombwechselwirkung der MP2-Dichten beider Moleküle als Referenz berechnet (**Intact**). Andererseits wurde diese Dichte über Punktladungen approximiert und die Gesamtenergie als Coulombsumme berechnet (**Tinker**).

Das asymptotische Verhalten der zwischenmolekularen Wechselwirkungsenergie berechnet mit **Tinker** stimmt nicht exakt mit der Referenz aus der MP2-Dichte überein (siehe Tab. A.1). Die Abweichungen betragen auch für den größten zwischenmolekularen Abstand mindestens 7%, so dass die approximative Berechnung als qualitativ eingestuft werden kann.

Tabelle A.1.: Zwischenmolekulares elektrostatisches Potential ϵ_i in eV von einem Alq_3 -Dimer bei variierendem Abstand R . Das Potential wurde als Referenz mit der MP2-Dichte (*Intact*) und zum Vergleich mit der klassischen Coulombsumme über Punktladungen (*Tinker*) berechnet. Die Punktladungen stammen aus einem ESP-Fit an dieselbe MP2-Dichte. Zusätzlich ist die reine Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie angegeben. Die letzten beiden Spalten geben jeweils das Verhältnis der Resultate zueinander an.

R / Å	Intact (Coulomb)	Intact (Dipol)	Tinker	[T/I(C)]	[T/I(D)]
13.2	$-4.741 \cdot 10^{-3}$	$-3.239 \cdot 10^{-3}$	$-5.831 \cdot 10^{-3}$	123%	180%
26.4	$-4.366 \cdot 10^{-4}$	$-4.049 \cdot 10^{-4}$	$-4.772 \cdot 10^{-4}$	109%	117%
79.3	$-1.532 \cdot 10^{-5}$	$-1.499 \cdot 10^{-5}$	$-1.640 \cdot 10^{-5}$	107%	113%

Um die Abweichungen statistisch zu überprüfen, wurden insgesamt 130 repräsentative Paare aus Schnappschuss *A* mit beiden oben geschilderten Methoden berechnet und verglichen. Die Abstände zwischen den Molekülen erstreckten sich von 9 Å bis 87 Å, wobei $\langle R \rangle = 47.0$ Å und $\sigma(R) = 25.3$ Å betrug. Im Mittel liefert die Coulombsumme über Partiaalladungen 96% der exakten Referenz für das elektrostatische Potential mit einer Standardabweichung von 6%. In jeweils 1% der Fälle wird das Potential um 10-20% unterschätzt bzw. um 1-13% überschätzt. Die verbleibenden 97% der Paare unterschätzten um maximal 10%. Eine generelle Korrelation zwischen Paarabstand und Abweichung des Potentials konnte nicht festgestellt werden.

Es kann daraus gefolgert werden, dass die approximative Berechnung der Coulombwechselwirkung durch eine Summe über Punktladungen qualitativ korrekt ist. Tendenziell wird das Gesamtpotential und damit die Lageenergien eher unterschätzt mit einem mittleren Fehler von 4%.

A.3. Transformation des Referenzsystems zur Berechnung der Kopplung

Die in Kapitel 1.5.3 dargestellten Verfahren zur Berechnung der EET-Kopplung benötigen als Eingabe für jedes der beiden Subsysteme A und B die konvergierten Molekülorbitale, sowie den CIS-Anregungsvektor für die entsprechenden Zustände. Für Systeme mit bspw. $M = 512$ Molekülen, erfordert dies 512 einzelne HF- und CIS-Rechnungen. Anschließend wird für jedes Molekülpaar die elektronische Kopplung berechnet, was wiederum maximal $M \cdot (M - 1)/2 = 130816$ Rechnungen erfordert, da V_{ij} symmetrisch ist. Die HF- und CIS-Rechnungen dauern z.B. für ein Alq_3 -Molekül gegenwärtig etwa 1.5 Stunden, während ein Kopplungselement in ca. 5 Minuten berechnet wird.

Um den Rechenaufwand um die M HF- und CIS-Schritte zu reduzieren, werden diese nur einmal für die quantenchemisch optimierte Struktur durchgeführt. Anschließend werden die Koordinaten, Molekülorbitale und Anregungsvektoren durch eine Kombination aus Translation und Rotation auf die Strukturen der MD-Simulation projiziert. Die Annahme ist, dass durch die MD-Simulationen das grundlegende Molekülgerüst nicht außerordentlich stark verzerrt wird. Projektion und Original können nie exakt übereinstimmen und die Qualität hängt maßgeblich von der Starrheit bzw. Flexibilität des Moleküls selbst ab.

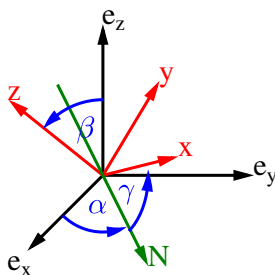


Abbildung A.1.: Darstellung des transformierten Koordinatensystems $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$, welches durch Drehung um die Winkel α, β, γ aus dem ursprünglichen System $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ erhalten wurde.

Um die Rotationsmatrix \mathbf{M} zu finden, die ein gegebenes Koordinatensystem $\{\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\}$ in ein anderes $\{\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}\}$ überführt (Abb. A.1), spezifiziert man zunächst die Positionsvektoren $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3$ dreier Atome innerhalb des Ausgangsmoleküls, die möglichst aber nicht notwendig einen rechten Winkel aufspannen. Dieselben drei Atome spezifiziert man auch für das Zielmolekül, im Folgenden $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3$ genannt. Es sollten physikalisch dieselben Atome sein, die aber strukturell nicht an exakt derselben Position sein müssen. Aus diesen drei Positionsvektoren werden zwei Vektoren $\mathbf{u}'_1, \mathbf{u}'_2$ konstruiert:

$$\mathbf{u}'_1 = \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1 \tag{A.19}$$

$$\mathbf{u}'_2 = \mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_1, \tag{A.20}$$

die dann in ein zweidimensionales Orthonormalsystem nach dem Gram-Schmidt-Verfahren [96] überführt werden:

$$\mathbf{u}_1 = \frac{\mathbf{u}'_1}{|\mathbf{u}'_1|} \quad \text{Normalisierung} \tag{A.21}$$

$$\mathbf{u}''_2 = \mathbf{u}'_2 - \langle \mathbf{u}_1 | \mathbf{u}'_2 \rangle \cdot \mathbf{u}_1 \quad \text{Orthogonalisierung} \tag{A.22}$$

$$\mathbf{u}_2 = \frac{\mathbf{u}''_2}{|\mathbf{u}''_2|} \quad \text{Normalisierung} \tag{A.23}$$

Anschließend wird aus den beiden orthonormalen Vektoren, ein dritter über das Kreuzprodukt konstruiert:

$$\mathbf{u}_3 = \mathbf{u}_1 \times \mathbf{u}_2, \quad (\text{A.24})$$

welcher bereits normiert ist. Damit ist das dreidimensionale Orthonormalsystem für das Ausgangsmolekül abgeschlossen. Dieselbe Prozedur wird auch für die drei Positionsvektoren des Zielmoleküls angewandt und liefern:

$$\mathbf{q}_i \rightarrow \mathbf{v}'_i \rightarrow \mathbf{v}_i \quad \text{mit} \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{A.25})$$

Die Rotationsmatrix $\mathbf{M}_{\mathbf{u}}$, die die Transformation $\mathbf{e}_i \rightarrow \mathbf{u}_j$ mit $i = x, y, z$ und $j = 1, 2, 3$ durchführt, ist direkt durch:

$$\mathbf{M}_{\mathbf{u}} = \begin{pmatrix} u_{1,x} & u_{2,x} & u_{3,x} \\ u_{1,y} & u_{2,y} & u_{3,y} \\ u_{1,z} & u_{2,z} & u_{3,z} \end{pmatrix} \quad (\text{A.26})$$

gegeben. Nach dem selben Verfahren erzeugt man die Abbildung $\mathbf{e}_i \rightarrow \mathbf{v}_j$ mit der Rotationsmatrix $\mathbf{M}_{\mathbf{v}}$. Da die aufgeführten Rotationsmatrizen reel und unitär sind, gilt

$$\mathbf{M} \cdot \mathbf{M}^{-1} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{M}^{\top} = \mathbf{1} \quad (\text{A.27})$$

und entsprechende Rücktransformationen können mittels \mathbf{M}^{\top} durchgeführt werden. Damit erhält man für die gesuchte Transformation, $\mathbf{u}_j \rightarrow \mathbf{v}_j$, die die Ausgangsstruktur in die Zielstruktur überführt, folgende Rotationsmatrix:

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{u}}^{\top}, \quad (\text{A.28})$$

welche lediglich die Operationen $\mathbf{u}_j \rightarrow \mathbf{e}_i \rightarrow \mathbf{v}_j$ ausführt.

Bevor die Rotationsvorschrift angewendet wird, müssen die beiden Moleküle mit ihrem Massenschwerpunkt in den Koordinatenursprung überführt werden. Der Translationsvektor ergibt sich aus dem negativen Massenschwerpunktsvektor $\mathbf{t}_{\mathbf{u}}$:

$$\mathbf{t}_{\mathbf{u}} = \frac{\sum_j m_j \mathbf{r}_j}{\sum_j m_j}. \quad (\text{A.29})$$

Es wird über alle Atome summiert; m_j ist die Masse und \mathbf{r}_j der Positionsvektor von Atom j . Somit folgt für die gesamte Vorschrift, um die Struktur eines Moleküls (\mathbf{u}) in ein anderes (\mathbf{v}) zu überführen:

$$\mathbf{r}'_{\mathbf{u}} = [(\mathbf{r}_{\mathbf{u}} - \mathbf{t}_{\mathbf{u}}) \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{u}}^{\top}] + \mathbf{t}_{\mathbf{v}} \quad (\text{A.30})$$

Diese Rechenoperation muss für alle Atompositionsvektoren $\mathbf{r}_{\mathbf{u}}$ des Moleküls durchgeführt werden.

Um die Übereinstimmung der beiden Strukturen weiter zu verfeinern, wird der Massenträgheitstensor \mathbf{I} beider Moleküle verwendet. Dieser ist definiert durch:

$$\mathbf{I} = \sum_j m_j \begin{pmatrix} y_j^2 + z_j^2 & -x_j y_j & -x_j z_j \\ -y_j x_j & x_j^2 + z_j^2 & -y_j z_j \\ -z_j x_j & -z_j y_j & x_j^2 + y_j^2 \end{pmatrix} \quad (\text{A.31})$$

Die unitäre Transformationsmatrix \mathbf{U} , welche \mathbf{I} diagonalisiert

$$\mathbf{I}_D = \mathbf{U}^\top \cdot \mathbf{I} \cdot \mathbf{U} \quad (\text{A.32})$$

wird als Rotationsmatrix verwendet. Die verfeinerte Rechenvorschrift lautet demnach:

$$\mathbf{r}'_{\mathbf{u}} = [(\mathbf{r}_{\mathbf{u}} - \mathbf{t}_{\mathbf{u}}) \cdot \mathbf{U}_{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{U}_{\mathbf{u}}^\top \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{u}}^\top] + \mathbf{t}_{\mathbf{v}} \quad (\text{A.33})$$

Der hier geschilderte Projektionsalgorithmus wurde in das Modul `Intact` des Programmpakets `Turbomole` implementiert, und in dieser Arbeit verwendet, um die elektronischen Kopplungselemente der größeren Schnappschüsse von Alq_3 , BTPS-DBF und Merocyanin zu berechnen.

A.4. Genauigkeit der Observablen im kinetischen Monte-Carlo Verfahren

Im KMC-Algorithmus werden verschiedene Observablen, insbesondere die räumliche Verschiebung und deren Quadrat aufgezeichnet. Der so erzeugte Pfad entspricht der Verteilung einer Zufallsvariablen. Ein einzelner Pfad hat deshalb nur bedingte Aussagekraft, stattdessen werden Mittelwerte über mehrere Pfade gebildet. Der arithmetische Mittelwert einer Zufallsvariable x_i ist gegeben durch:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{n} \sum_i x_i = \mu \quad (\text{A.34})$$

Der Erwartungswert einer beliebigen Funktion $g(x)$, wobei x_i eine gemäß $p(x_i)$ verteilte Zufallsvariable ist, berechnet sich nach:

$$E(g(x)) = \sum_i^n p(x_i) g(x_i) \quad \text{mit} \quad \sum_i^n p(x_i) = 1 \quad (\text{A.35})$$

Die für die Fehleranalyse wichtige Varianz σ^2 ist für x_i gegeben durch:

$$\sigma^2 = E((x_i - \mu)^2) \quad (\text{A.36})$$

und gibt die zu erwartende, quadratische Abweichung vom Mittelwert an. Für die KMC-Prozedur ist die zu erwartende Varianz des Mittelwertes relevant, d.h. zwischen $g(x) = \langle x \rangle$ und μ dem echten, erwartungstreuen Wert:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\langle x \rangle}^2 &= E((\langle x \rangle - \mu)^2) = E\left(\left(\left(\frac{1}{n} \sum_i^n x_i\right) - \mu\right)^2\right) \\
 &= E\left(\left(\frac{1}{n} \sum_i^n (x_i - \mu)\right)^2\right) = E\left(\frac{1}{n^2} \sum_i^n \sum_j^n (x_i - \mu)(x_j - \mu)\right) \\
 &= \frac{1}{n^2} \sum_i^n E((x_i - \mu)^2) + \underbrace{\frac{1}{n^2} \sum_{i \neq j}^n \sum_{j \neq i}^n E((x_i - \mu)(x_j - \mu))}_{=0} \\
 &= \frac{1}{n^2} \cdot n \cdot E((x_i - \mu)^2) = \frac{\sigma^2}{n} \tag{A.37}
 \end{aligned}$$

Von Zeile zwei nach drei wurde die Doppelsumme in zwei Terme über die Diagonalelemente $i = j$ und Außerdiagonalelemente $i \neq j$ aufgeteilt. Die Umformung zur letzten Zeile ist gültig, sofern die Kovarianz $E((x_i - \mu)(x_j - \mu))$ verschwindet. Dies ist der Fall sofern die einzelnen KMC-Läufe statistisch unabhängig voneinander sind, was nur gegeben ist, sofern die Periodizität des Zufallszahlengenerators hinreichend lang ist.

Eine zentrale Aussage von Gleichung A.37 ist, dass die Varianz des Mittelwertes mit $\frac{1}{n}$ geringer ist als die Varianz einer einzelnen Erhebung. Je größer der Umfang n an Stichproben ist, desto geringer ist der Fehler des Mittelwertes. Der Fehler wird über die Standardabweichung σ charakterisiert und nimmt deshalb mit $\frac{1}{\sqrt{n}}$ ab. In der KMC-Prozedur wurde deshalb in der Regel über $n = 1000$ Läufe gemittelt, vereinzelt wenn die Läufe sehr lange dauern auch nur über $n = 100$. Der relative Fehler der Observablen liegt dadurch zwischen 3 und 10 %.

B. Validierung des elektronischen Kopplungsmodells

An dieser Stelle sollen die in Kapitel 1.5.3 vorgestellten Methoden zur Berechnung der elektronischen Kopplung verglichen und geprüft werden. Als Testsysteme dienen Butadien, Naphthalin, Phenanthren und Pyrrol. Zwei identische Monomere¹ wurden jeweils co-planar, d.h. spiegelbildlich, angeordnet, und der Abstand zwischen den Molekülen variiert (siehe Abb. B.1). Aus einer supramolekularen Rechnung kann der Referenzwert für die elektronische Kopplung anhand der Davydov-Aufspaltung der Anregungsenergien [40, 51] ermittelt werden². Für symmetrische Dimere gilt [79]:

$$V_{12} = \frac{1}{2}(E_+ - E_-) \quad (\text{B.1})$$

wobei E_{\pm} die beiden korrespondierenden, adiabatischen Anregungsenergien des supramolekularen Dimersystems sind. Im Fall nicht-symmetrischer Dimere ist Gl. (B.1) in dieser Form nicht gültig und die Kopplung ist nur unter Kenntnis der Lageenergien aus der Aufspaltung extrahierbar³. Die Davydov-Aufspaltung liefert für die vorliegenden, symmetrischen Dimere die exakte Kopplung und kann mit den vorgestellten Näherungsformeln verglichen werden, also der Kopplung zwischen lokalisierten Anregungen (*local excitation*, LE) und der Erweiterung um CT-Beiträge (*effektives Kopplungsmodell*, eff)⁴. Die Kopplungselemente können zusätzlich durch das Überlappungsintegral S_{12} der Wellenfunktionen korrigiert werden, da die Subsysteme 1 und 2 nicht orthogonal sind [72]. Die Kopplungselemente in den Gleichungen (1.57), (1.72) und (1.73) werden folgendermaßen korrigiert [72]:

$$V_{12}^S = \frac{1}{1 - S_{12}^2} \left[V_{12}^{\text{approx}} - \frac{1}{2}(E_1 + E_2)S_{12} \right] \quad (\text{B.2})$$

¹Die Grundzustandsstrukturen der Monomere wurde jeweils mit MP2/def2-SVP optimiert. Die Dimerstrukturen wurden daraus konstruiert und sind nicht mehr neu optimiert worden.

²Die Davydov-Aufspaltung wurde auf CIS/def2-SVP-Niveau berechnet.

³ Die adiabatischen Anregungsenergien können gemäß $E_{\pm} = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4V_{12}^2}$ aus den diabatischen Energien $E_{1,2}$ bestimmt werden. Die Aufspaltung wird jedoch nicht nur durch die Kopplung V_{12} bestimmt, sondern hängt auch von der Lageenergiedifferenz $\Delta\epsilon_{12} = E_1 - E_2$ ab. Ist diese unbekannt, kann die Kopplung nicht direkt aus der Aufspaltung abgeleitet werden. Für symmetrische Dimere ist $E_1 = E_2$ und es gilt $E_{\pm} = E_1 \pm V_{12}$, woraus direkt Gl. (B.1) folgt.

⁴Die Berechnung der Monomergrößen für die Näherungsmodelle erfolgte auf HF/def2-SVP bzw. CIS/def2-SVP-Niveau.

wobei V_{12}^{approx} das unkorrigierte Kopplungselement ist, welches V_{12} aus Gl. (B.1) approximiert. E_1 bzw. E_2 sind die diabatischen Anregungsenergien der Subsysteme, welche für symmetrische Dimere identisch sind (siehe Fußnote 3). V_{12}^S ist das überlappungskorrigierte Kopplungselement.

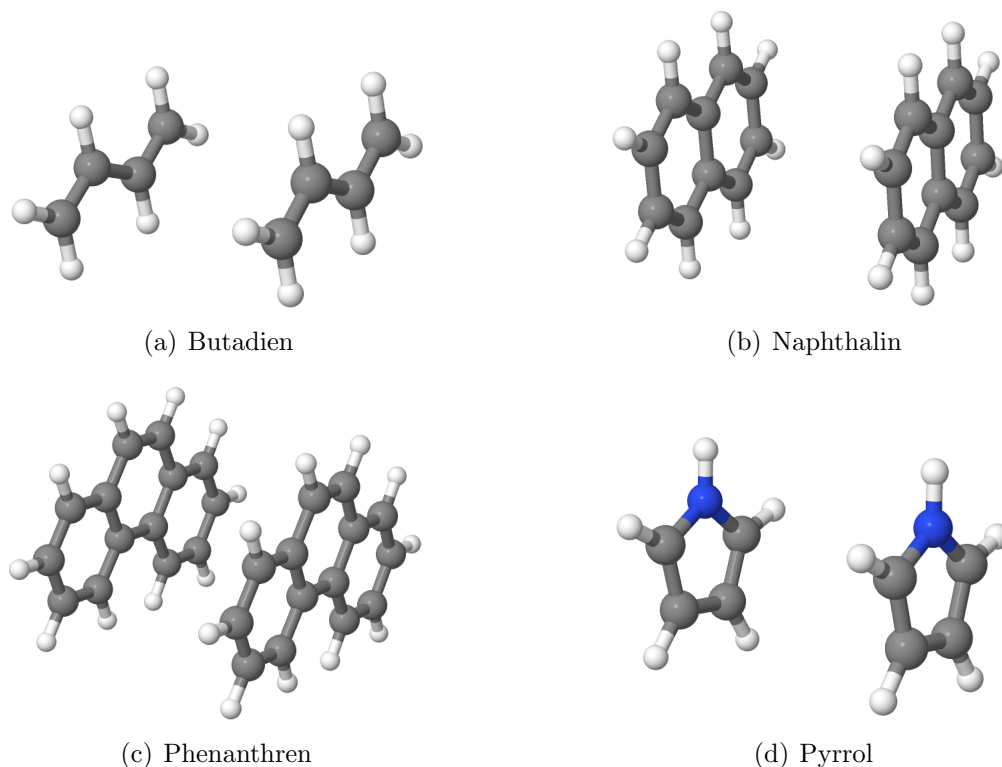
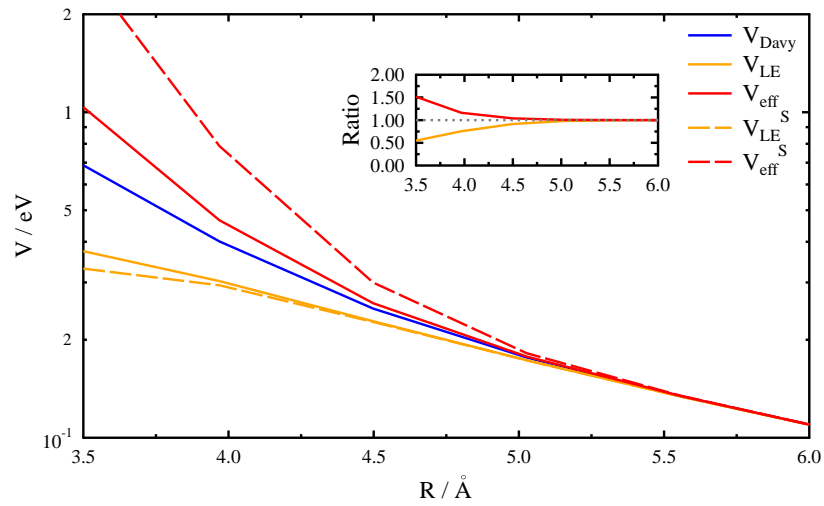


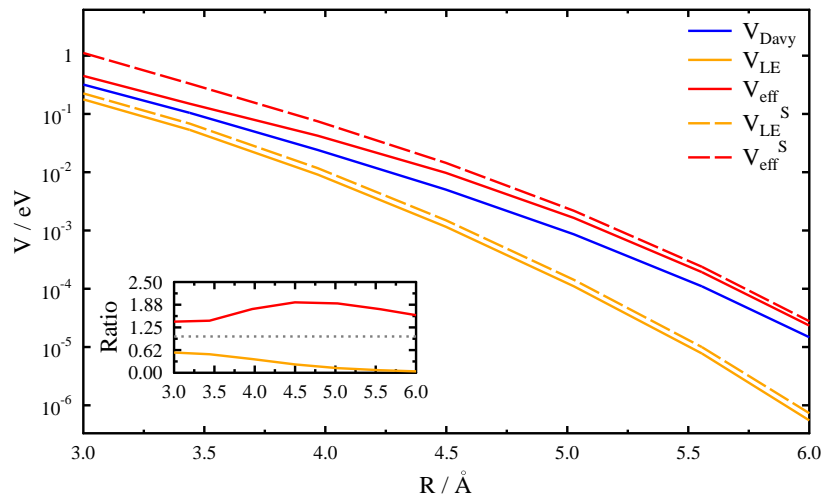
Abbildung B.1.: Dimersysteme zur Untersuchung der verschiedenen Kopplungsmodelle.

Für die Systeme Butadien, Naphthalin und Phenanthren ist festzustellen, dass das LE-Modell den Davydov-Referenzwert unterschreitet (Abb. B.2, B.3, B.4). Während die Singulett-Kopplung für größere Abstände gut durch die Dipol-Dipol-Terme einer Entwicklung des Coulombintegrals beschrieben wird [38] und damit $V \propto R^{-3}$ ist, ist die Triplett-Kopplung überlappungsabhängig und klingt damit gemäß $V \propto \exp(-R)$ exponentiell ab [39, 66]. Hier lässt sich aber auch ein bedeutender Unterschied zwischen der Singulett- und Triplett-Kopplung vermerken: die Singulett-Kopplung konvergiert für zwischenmolekulare Abstände ab 5 Å gegen die Davydov-Aufspaltung. Die Triplett-Kopplung hingegen fällt im LE-Modell zu schnell zu stark ab. Das wird auch am Verhältnis zwischen approximierter Kopplung und Referenzwert deutlich, jeweils als innere Graphik aufrufen (z.B. Abb. B.2): für den Singulett-Fall strebt diese gegen eins, für den Triplett-Fall gegen null.

Die effektive Kopplung, erweitert um CT-Beiträge, erhöht die elektronische Kopplung, allerdings wird der Referenzwert sowohl für Singulett- als auch Triplett-Kopplung teil-



(a) Singulett



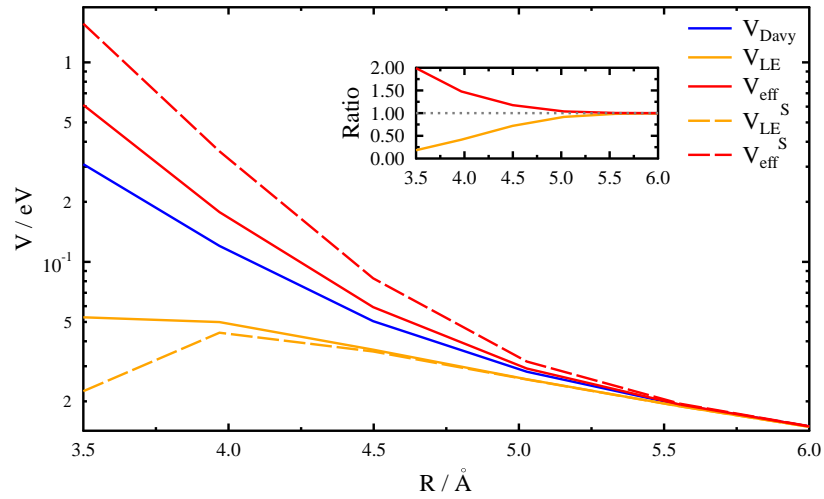
(b) Triplett

Abbildung B.2.: Abstandsabhängigkeit der elektronischen Kopplung für **Butadien**. Innen: Verhältnis zwischen approximativen Modellen und der Davydov-Aufspaltung als Referenzwert.

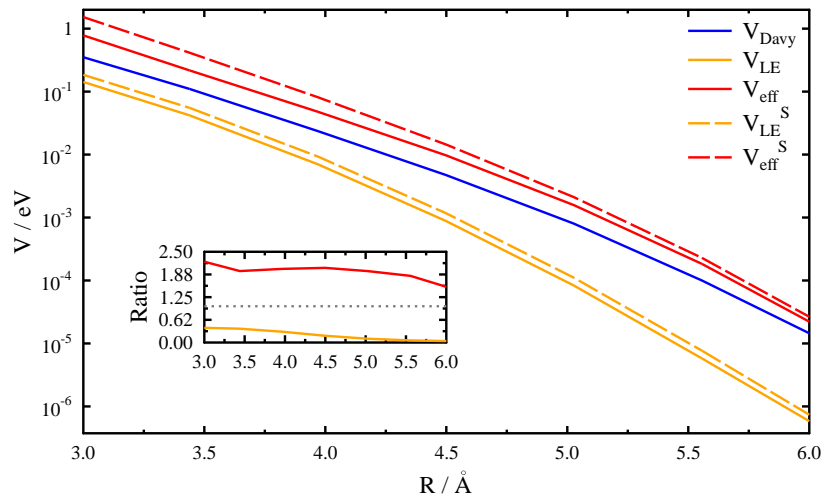
weise bis zu einem Faktor von zwei übertroffen. Insgesamt kann also festgestellt werden, dass eine Korrektur des LE-Modells vor allem für kurze Abstände zwischen den Chromophoren notwendig ist. Das vereinfachte CT-Modell ist gemessen an der Davydov-Aufspaltung, jedoch nicht 100% korrekt. Dazu muss erwähnt werden, dass die Davydov-Aufspaltung, vor allem für sehr geringe interchromophore Abstände als Referenz nicht immer gut geeignet ist. In diesem Fall treten oft eine Mischung von mehr als nur einem Zustand auf. Dadurch ist das einfache Bild der lokalisierten, elektronischen Konfigurationen nicht mehr aufrecht zu erhalten, somit ist auch eine Charakterisierung der Kopplung mit den vereinfachten Modellen nicht mehr möglich.

Für das Pyrrol-Dimer hingegen treten Unregelmäßigkeiten auf (Abb. B.5). Dies gilt vor allem für die Singulett-Kopplung, im Falle des LE-Modells tritt ein Knick im Abstand von 4.5 Å, was auf einen Phasenwechsel des Transferintegrals zurückzuführen ist. In den hier diskutierten, logarithmischen Auftragungen wurden deshalb die Absolutwerte der Kopplung aufgetragen. Im Abstand zwischen 3.0 und 3.5 Å unterschreitet die effektive Kopplung den Referenzwert. Die Überlappungskorrektur glättet zumindest für letzteren Fall diese Schwankung, allerdings um den Preis, dass diese die Davydov-Aufspaltung deutlich überschätzt. Es kann daraus geschlossen werden, dass die Überlappungskorrektur zumindest für die hier untersuchten System zu einer qualitativen Verschlechterung der Ergebnisse führt.

Eine abschließende Frage ist, warum die Singulett-Kopplung für beide approximativen Modelle gegen den Referenzwert konvergiert, während das CT-Modell für den Triplett-Fall auch bei großen Abständen die Davydov-Aufspaltung noch überschätzt. Eine Auftragung der einzelnen Komponenten, die zur elektronischen Kopplung beitragen ist für das Butadien-Dimer in Abb. B.6 zu finden. Der inverse Energienenner des CT-Korrekturterms ist jeweils konstant, jedoch für den S_1 größer als für den T_1 . Das Produkt aus Fockmatrixelementen, welches im Zähler des CT-Terms steht, nimmt mit zunehmendem Abstand erwartungsgemäß ab. Insgesamt nimmt somit auch der CT-Korrekturterm für wachsende Abstände ab, wobei dieser ebenfalls für den Singulett-Zustand größer ist, als im Triplett-Zustand. Der Unterschied zwischen dem Konvergenzverhalten stammt daher von V_{LE} , dem Term nullter Ordnung. Für einen Singulett-EET nimmt das Coulombintegral nur langsam mit steigendem Abstand ab, während der Austauschterm des Triplets schnell gegen null strebt. Dies hat zur Folge, dass die CT-Korrektur für den Singulett-Zustand keinen signifikanten Beitrag liefert, während dieser Term für den Triplett-Zustand den einzigen dominanten Beitrag beisteuert. Diese Konsequenz steht im Einklang mit der Analyse von Harcourt und Scholes, die in der Diskussion ihres Modells bereits festgestellt haben, dass der Triplett-EET nicht durch das Dexter-Integral [39, 66] bestimmt wird, sondern vielmehr durch die ebenfalls überlappingsabhängigen CT-Korrekturen dominiert wird [41, 42, 181–183].

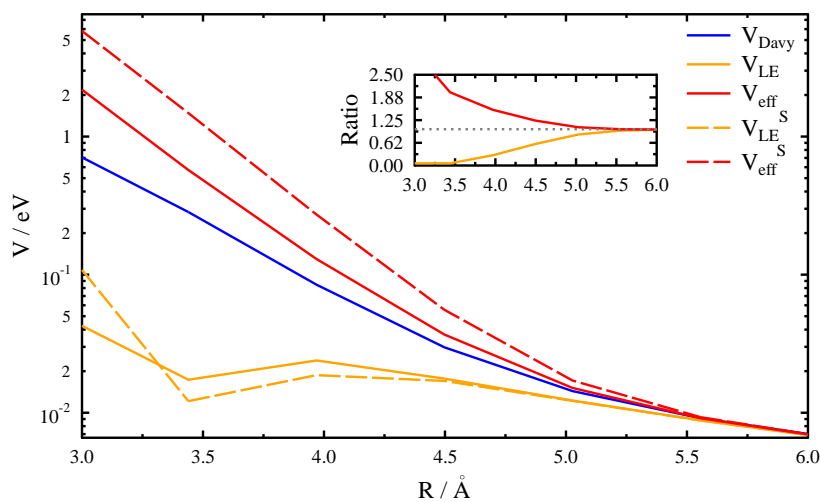


(a) Singulett

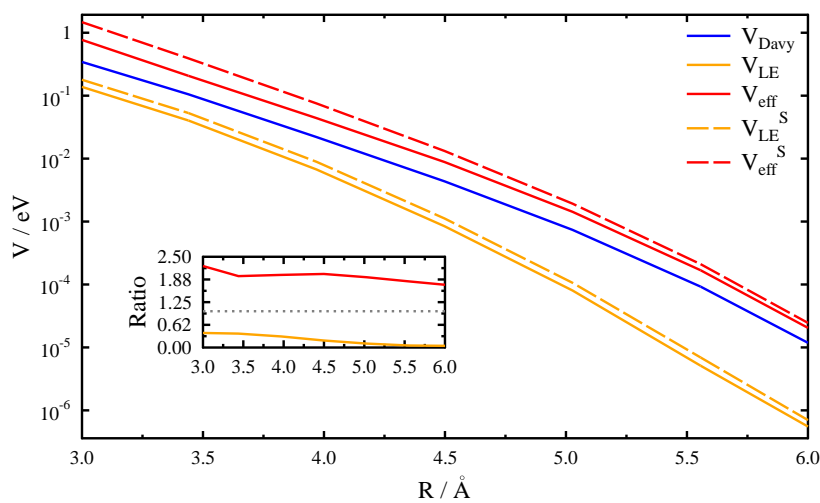


(b) Triplett

Abbildung B.3.: Abstandsabhängigkeit der elektronischen Kopplung für **Naphthalin**. Innen: Verhältnis zwischen approximativen Modellen und der Davydov-Aufspaltung als Referenzwert.

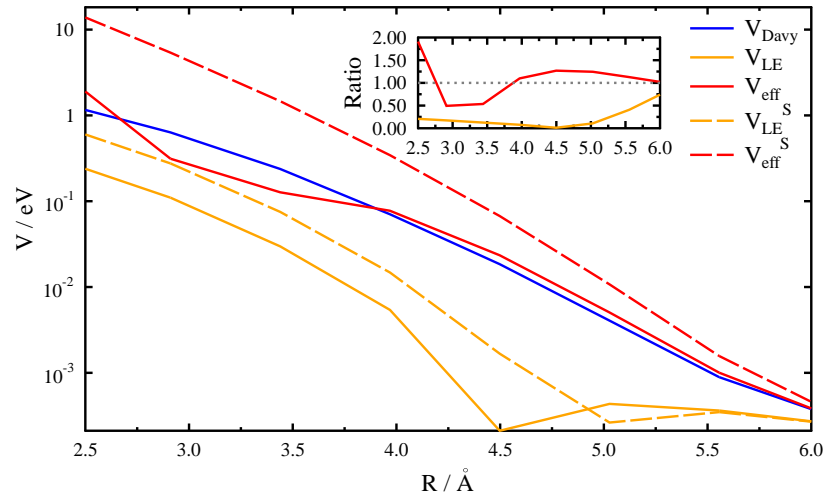


(a) Singulett

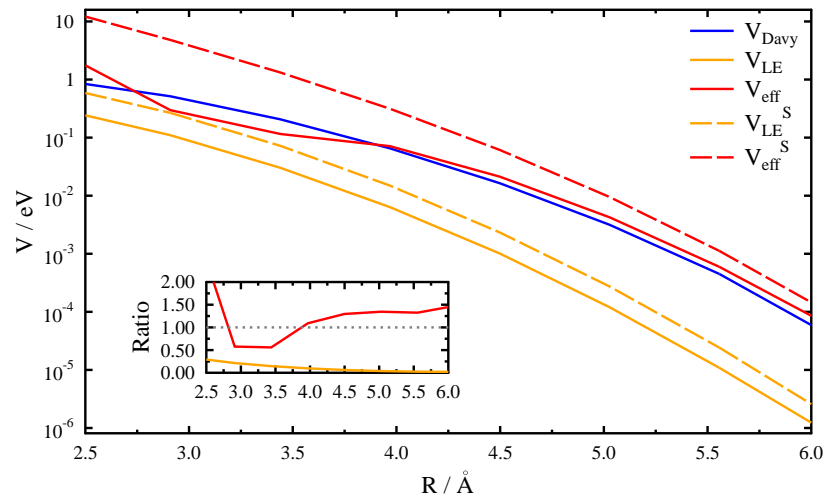


(b) Triplett

Abbildung B.4.: Abstandsabhängigkeit der elektronischen Kopplung für **Phenanthren**. Innen: Verhältnis zwischen approximativen Modellen und der Davydov-Aufspaltung als Referenzwert.



(a) Singulett



(b) Triplett

Abbildung B.5.: Abstandsabhängigkeit der elektronischen Kopplung für **Pyrrrol**. Innen: Verhältnis zwischen approximativen Modellen und der Davydov-Aufspaltung als Referenzwert.

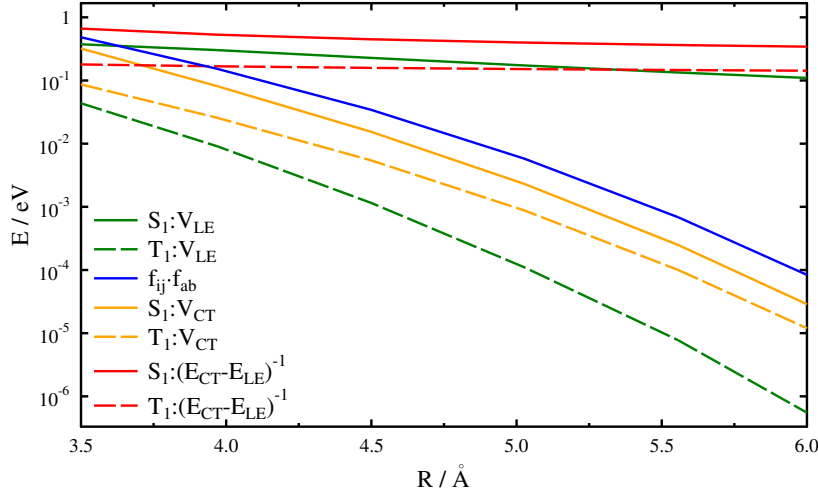


Abbildung B.6.: Komponenten der Korrekturterme, die zur elektronischen Kopplung beitragen, für das Beispiel Butadien.

Vergleich der effektiven Kopplungsformeln

Den Abschluss stellt ein Vergleich zwischen den Arbeitsgleichungen zur Berechnung der effektiven elektronischen Kopplung von Harcourt und Scholes [41], Fujimoto [72] und der vorliegenden Arbeit dar. Exemplarisch wird dafür das Matrixelement der Singulett-Kopplung zwischen einer lokalen Anregung an Molekül A und einem CT von $A \rightarrow B$ dargestellt. In Lit. 41 beschränken sich die Autoren auf die vier Grenzorbitale der beiden Subsysteme (siehe Abb. 1.2). Um einen Vergleich mit der vorliegenden Arbeit zu ermöglichen wird das relevante Matrixelement, Gl. (1.71), in dieser Grenzorbitalbasis zu:

$$\beta^{AB} = f_{aa}^{AB} S_{ii}^{AA} - f_{ii}^{AA} S_{aa}^{AB} + \langle i^A a^A || a^B i^A \rangle \quad (\text{B.3})$$

Darin kennzeichnen i, a die Grenzorbitale von Molekül A oder B. Im Harcourt-Modell wird von dem Kopplungselement der Erwartungswert der angeregten Determinante von Teilsystem A subtrahiert. In der vorliegenden Arbeit wurde stattdessen der Erwartungswert der Grundzustandsdeterminante

$$|\Psi^{AB}\rangle = |i^A \bar{i}^A i^B \bar{i}^B\rangle \quad (\text{B.4})$$

verwendet. Ein Querstrich signalisiert die Spinumkehr relativ zu jenen Orbitalen ohne Strich. Die Unterschiede zum Harcourt-Modell liegen hauptsächlich in den verschiedenen

Referenzdeterminanten. Die beiden benötigten angeregten Determinanten,

$$|\Psi_{\text{HS}}^{\text{A}^*\text{B}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\underbrace{|i^{\text{A}}\bar{a}i^{\text{B}}\bar{i}^{\text{B}}\rangle}_{11} + \underbrace{|a^{\text{A}}\bar{i}^{\text{A}}i^{\text{B}}\bar{i}^{\text{B}}\rangle}_{12} \right) \quad (\text{B.5})$$

$$|\Psi_{\text{HS}}^{\text{A}^+\text{B}^-}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\underbrace{|i^{\text{A}}\bar{a}i^{\text{B}}\bar{i}^{\text{B}}\rangle}_{21} + \underbrace{|a^{\text{B}}\bar{i}^{\text{A}}i^{\text{B}}\bar{i}^{\text{B}}\rangle}_{22} \right) \quad (\text{B.6})$$

sind Linearkombinationen, die so gewählt sind, dass ein Singulett-Übergang resultiert. Wichtig ist dabei, wie bereits in Kapitel 1.5.3, dass nur die Orbitale eines Subsystems orthonormal sind, also z.B. $S_{ia}^{\text{AA}} = S_{ia}^{\text{BB}} = 0$ und $S_{ii}^{\text{AA}} = S_{ii}^{\text{BB}} = 1$, nicht aber zwischen A und B, also $S_{ia}^{\text{AB}}, S_{ai}^{\text{AB}}, S_{ii}^{\text{AB}}, S_{aa}^{\text{AB}} \neq 0$.

Das entsprechende Übergangsmatrixelement lautet⁵:

$$\langle \Psi_{\text{HS}}^{\text{A}^*\text{B}} | \hat{H}_N | \Psi_{\text{HS}}^{\text{A}^+\text{B}^-} \rangle = \frac{1}{2} \left(\langle 11 | \hat{H}_N | 22 \rangle + \langle 11 | \hat{H}_N | 21 \rangle + \langle 12 | \hat{H}_N | 21 \rangle + \langle 12 | \hat{H}_N | 22 \rangle \right) \quad (\text{B.7})$$

Bei der Auswertung treten, aufgrund der partiellen Nicht-Orthogonalität der Basis, Überlappungsintegrale auf, die aber, wie auch schon in Gl. (1.51), nur bis einschließlich erster Ordnung berücksichtigt werden, d.h. bspw. $S_{ia}^{\text{AB}} \cdot S_{ai}^{\text{AB}} \approx 0$. Die Matrixelemente sind paarweise identisch:

$$\langle 11 | \hat{H}_N | 21 \rangle = \langle 12 | \hat{H}_N | 22 \rangle = f_{aa}^{\text{AB}} + \langle a^{\text{A}}i^{\text{A}} | i^{\text{A}}a^{\text{B}} \rangle - f_{ii}^{\text{AA}} S_{aa}^{\text{AB}} \quad (\text{B.8})$$

$$\langle 11 | \hat{H}_N | 22 \rangle = \langle 12 | \hat{H}_N | 21 \rangle = \langle a^{\text{A}}\bar{i}^{\text{A}} | i^{\text{A}}\bar{a}^{\text{B}} \rangle \quad (\text{B.9})$$

Nach Spinintegration folgt:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\text{HS}}^{\text{A}^*\text{B}} | \hat{H}_N | \Psi_{\text{HS}}^{\text{A}^+\text{B}^-} \rangle &= f_{aa}^{\text{AB}} + \langle a^{\text{A}}i^{\text{A}} | i^{\text{A}}a^{\text{B}} \rangle - f_{ii}^{\text{AA}} S_{aa}^{\text{AB}} + \langle a^{\text{A}}i^{\text{A}} | i^{\text{A}}a^{\text{B}} \rangle \\ &= f_{aa}^{\text{AB}} - f_{ii}^{\text{AA}} S_{aa}^{\text{AB}} + \langle a^{\text{A}}i^{\text{A}} | i^{\text{A}}a^{\text{B}} \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

was äquivalent zu Gl. (B.3) ist. Der Ansatz von Harcourt und Scholes liefert demnach gleichwertige Ergebnisse, unter der Voraussetzung, dass der Grundzustand als Referenzdeterminante verwendet wird.

Wird anstelle von $|\Psi^{\text{AB}}\rangle$ dagegen $|\Psi_{\text{HS}}^{\text{A}^*\text{B}}\rangle$ als Referenzdeterminante verwendet, ergibt sich folgendes Matrixelement [41]⁶:

$$\begin{aligned} \beta_{\text{HS}}^{\text{AB}} &\equiv \langle \Psi_{\text{HS}}^{\text{A}^*\text{B}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HS}}^{\text{A}^+\text{B}^-} \rangle - S_{aa}^{\text{AB}} \langle \Psi_{\text{HS}}^{\text{A}^*\text{B}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HS}}^{\text{A}^*\text{B}} \rangle \\ &\approx h_{aa}^{\text{AB}} + 2\langle a^{\text{A}}i^{\text{B}} | a^{\text{B}}i^{\text{B}} \rangle + \langle i^{\text{A}}a^{\text{A}} | i^{\text{A}}a^{\text{B}} \rangle \\ &\quad - S_{aa}^{\text{AB}} (h_{aa}^{\text{AA}} + \langle i^{\text{A}}a^{\text{A}} | i^{\text{A}}a^{\text{A}} \rangle + 2\langle a^{\text{A}}i^{\text{B}} | a^{\text{A}}i^{\text{B}} \rangle + \langle a^{\text{A}}i^{\text{A}} | i^{\text{A}}a^{\text{A}} \rangle) \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

$$\approx h_{aa}^{\text{AB}} - S_{aa}^{\text{AB}} h_{aa}^{\text{AA}} + \frac{1}{2} S_{aa}^{\text{AB}} (\langle i^{\text{A}}a^{\text{A}} | i^{\text{A}}a^{\text{A}} \rangle - \langle i^{\text{A}}a^{\text{B}} | i^{\text{A}}a^{\text{B}} \rangle - 2\langle a^{\text{A}}i^{\text{A}} | i^{\text{A}}a^{\text{A}} \rangle) \quad (\text{B.12})$$

⁵Hierbei tritt $\hat{H}_N = \hat{H} - \langle \Psi^{\text{AB}} | \hat{H} | \Psi^{\text{AB}} \rangle$ als normal-geordneter Hamiltonoperator auf.

⁶Zu beachten ist, dass dieses Kopplungselement nicht den Erwartungswert der Determinante des Grundzustandes, sondern den eines angeregten Zustandes enthält.

In der Herleitung werden Austauschsterme generell vernachlässigt, sowie Zweielektronenintegrale, die *gemischte* Terme wie z.B. $\langle a^A i^B | a^B i^B \rangle$ enthalten, mit der Mulliken-Approximation durch Überlappungsintegrale angenähert. Dadurch wird letztlich Gl. (B.12) erhalten. Die Mulliken-Näherung erschwert den Vergleich mit Gl. (B.3).

Es wird deshalb von Gl. (B.11) ausgegangen: vernachlässigt man darin Terme, die mit S_{aa}^{AB} faktorisieren (rot markiert), so ist das Ergebnis ein Fockmatrixelement, das dem in Gl. (B.3) ähnelt (Terme aus Gl. (B.11) sind blau markiert):

$$f_{aa}^{AB} = h_{aa}^{AB} + 2\langle a^A i^B | a^B i^B \rangle - \langle a^A i^B | i^B a^B \rangle + 2\langle a^A i^A | a^B i^A \rangle - \langle a^A i^A | i^A a^B \rangle \quad (\text{B.13})$$

Die Vernachlässigung von Austausch- und Überlappungstermen kann gerechtfertigt werden, da diese meist mindestens eine Größenordnung kleiner sind als entsprechende Coulombbeiträge.

Zum Abschluss noch eine Bemerkung zu den Arbeiten von Fujimoto [72, 184, 185]. Der Ansatz in Lit. 72 entspricht jenem aus Lit. 41. Allerdings sind Fujimotos Formeln kaum vereinfacht, so dass sich ergibt:

$$\beta_{\text{F}}^{AB} = t_{i,A}^a \left(f_{aa}^{AB} + 2\langle a^A i^A | i^A a^B \rangle - \langle a^A i^A | a^B i^A \rangle \right) \quad (\text{B.14})$$

Dies entspricht Gl. (B.3), wobei $f_{ii}^{AA} \cdot S_{aa}^{AB}$ vernachlässigt wurde und zusätzlich die Anregungsamplitude berücksichtigt wird. In dieser Arbeit wurde hingegen auf Grundlage von Gleichung (B.3) der Ausdruck

$$\beta^{AB} = f_{aa}^{AB} \quad (\text{B.15})$$

verwendet. Alle drei Modelle haben gemeinsam, dass sie sich auf Gleichung (B.3) zurückführen lassen, wobei anschließend mehr oder weniger starke Vereinfachungen vorgenommen wurden.

C. Stabilisierung von Charge-Transfer Zuständen des Alq₃

Im diesem Abschnitt wird der Einfluss von Umgebungseffekten auf die angeregten Zustände des Alq₃-Moleküls untersucht. Zunächst wird die Lokalisierung der Ladungsdichten von Elektron und Loch des Alq₃ gezeigt, indem die Dyson-Orbitale¹ analysiert werden. Es wird diskutiert, welche angeregten Zustände dadurch bei einer Rekombination in einer organischen Leuchtdiode populiert werden könnten und welche Konsequenzen dies für die Simulation der Exzitonendiffusion hat.

Die Dyson-Orbitale des Ionisierungsprozesses von mer-Alq₃ werden im Wesentlichen durch die Grenzorbitale des Moleküls dargestellt. Um diese zu visualisieren wurden die beiden einfach ionisierten Zustände strukturell auf ADC(2)/SVP-Niveau optimiert².

Während die positive Ladung des Kations auf dem Liganden L₁, demselben Liganden wie der S₁-Zustand, lokalisiert ist, befindet sich die negative Ladung des Anions auf dem Liganden L₂ (Abb. C.1). Im S₄-Zustand wird hauptsächlich Elektronendichte von L₁ nach L₂ transferiert, dies legt nahe, dass bei einer Ladungsrekombination zunächst der S₄, als intramolekularer CT-Zustand, populiert wird.

Aus den Potentialminima der ionisierten Spezies und der des Grundzustandes wurde das adiabatische Ionisierungspotential (IP) sowie die Elektronenaffinität (EA) bestimmt. Es ergibt sich mit einem IP von 6.2 eV und einer EA von -0.5 eV zusammen ein Transportgap von 5.7 eV, die dazugehörigen vertikalen Energiedifferenzen sind 6.1 eV (IP) und -0.6 eV (EA). Dies stimmt sehr gut mit dem experimentell gefundenen Transportgap von 5.6 eV überein [187], welches aus der Differenz der Bandenmaxima der korrespondierenden UPS- und IPES-Spektren (*Ultraviolette und Inverse Photoemissionsspektroskopie*) berechnet wurde.

Es stellt sich die Frage, inwiefern der intramolekulare CT-Zustand, der sich aus Elektron und Loch bildet, durch die Umgebung stabilisiert werden kann, und ob die Populations-

¹Ein Dyson-Orbital ist definiert als das Überlappungsintegral zwischen der Wellenfunktion des Grundzustandes und der eines 1-fach ionisierten Zustandes. Da sich beide Wellenfunktionen um genau 1 Elektron unterscheiden, handelt es sich bei einem Dyson-Orbital um eine 1-Elektronen-Funktion, die sich zur Charakterisierung der ionisierten Zustände eines Moleküls eignen.

²Dazu wurden dem Basissatz eine flache s-Funktion (Exponent 10^{-40}) angefügt, die niedrigste Anregung eines Elektrons des neutralen Moleküls in dieses Orbital entspricht der Bildung des Kations, die Anregung aus dem zweifach negativ geladenen Molekül (doppelt besetztes LUMO) entspricht dem Zustand des einfachen Anions [186]. Mit dieser Technik sind die Strukturen der ionisierten Spezies auf korreliertem Niveau zugänglich.

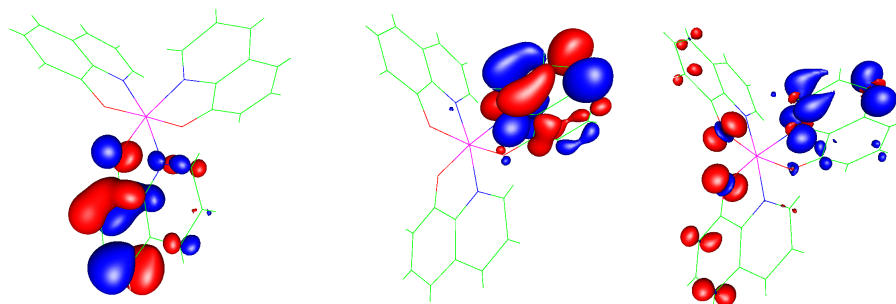


Abbildung C.1.: Dyson-Orbitale des Lochs (HOMO, Kation, links) und Elektrons (LUMO, Anion, mitte) eines ionisierten mer-Alq₃, sowie die Differenzdichte zwischen Grundzustand und dem angeregten S₄-Zustand (rechts). Die Strukturen der beiden ionisierten Zustände wurden mit ADC(2)/SVP optimiert. Die Differenzdichte des S₄-Zustandes wurde unter Verwendung der MP2/TZVPP-Struktur mit ADC(2)/SVP berechnet.

mechanismen der angeregten Zustände dadurch beeinflusst werden. Dies wäre der Fall, wenn der CT energetisch unterhalb eines lokal angeregten Zustand verschoben würde. Der lokalisierte Zustand könnte dann bei einem Rekombinationsprozess nicht mehr populiert werden. In einer Transportsimulation müssten dann hauptsächlich die intramolekularen CT-Zustände zur Berechnung der elektronischen Kopplungselemente eingesetzt werden.

In Tabelle C.1 sind die berechneten Anregungsenergien angegeben, angefangen im Vakuum gefolgt von dem vertikalen Prozess, indem die Umgebungsladungen noch mit der Grundzustandselektronendichte äquilibriert sind, und schlussendlich, wenn sich diese mit dem ersten bzw. vierten angeregten Zustand im Gleichgewicht befinden (Prozedur wie in Lit. 110 beschrieben). Insgesamt werden alle angeregten Zustände durch die COSMO-Grundzustandsumgebung destabilisiert. Sind die COSMO-Ladungen mit dem S₁ äquilibriert so werden zumindest S₁, S₂ und S₅ stabilisiert. Die dazugehörigen Solvationsverschiebungen sind gering ($< \pm 0.1$ eV), nur für den S₄ mit +0.13 eV relativ groß und jeweils destabilisierend. Werden die Oberflächenladungen mit dem S₄ äquilibriert, so werden alle angeregten Zustände bis auf den S₂ stabilisiert, am stärksten ist dies erwartungsgemäß für den S₄ und S₅ mit -0.4 eV. Die Stabilisierung der CT-Zustände im letzten Fall ändert jedoch nichts an der relativen Lage zu den lokalisierten Zuständen, so dass ein veränderter Populationsmechanismus nicht zu erwarten ist.

Eine Erklärung für die unterschiedlichen Stabilisierungseffekte liefern die Dipolmomente der angeregten Zustände. Mit 11.6 D ist dieses für den S₄ recht groß (siehe Tab. C.1). Entscheidender ist die Orientierung der Dipolmomente zueinander (siehe Abb. C.2). Die Dipolmomente von S₁, S₂ und S₅ sind sehr ähnlich wie das des Grundzustandes S₀ orientiert, S₃ und S₆ sind fast 90° dazu gedreht und der S₄ sogar um nahezu 180°. Da

Tabelle C.1.: Anregungsenergien ΔE (eV) von mer-Alq₃ im Vakuum und in der COSMO-Umgebung ($\epsilon = 3.0, n = 1.5$) sowie deren Solvatationsverschiebung $\Delta = \Delta E_{\text{sol}} - \Delta E_{\text{vac}}$, mit ADC(2)/SVP berechnet. Die Struktur wurde auf MP2/TZVPP-Niveau optimiert. Die Oberflächenladungen der Umgebung wurden mit dem Grundzustand (S_0) und dem ersten bzw. vierten angeregten Zustand (S_1, S_4) äquilibriert. Zusätzlich sind noch die Dipolmomente $\langle \mu \rangle$ der angeregten Zustände im Vakuum angegeben. Im Grundzustand beträgt $\langle \mu \rangle = 4.9$ D.

	ΔE_{vac}	ΔE_{S_0}	Δ_{S_0}	ΔE_{S_1}	Δ_{S_1}	ΔE_{S_4}	Δ_{S_4}	$\langle \mu \rangle_{\text{vac}} / \text{D}$
S ₁	3.06	3.12	+0.07	3.03	-0.03	3.04	-0.02	2.9
S ₂	3.10	3.17	+0.07	3.08	-0.02	3.16	+0.06	3.5
S ₃	3.19	3.20	+0.01	3.18	-0.01	3.13	-0.06	6.3
S ₄	3.84	3.98	+0.13	3.98	+0.13	3.44	-0.40	11.6
S ₅	4.00	4.04	+0.04	3.82	-0.18	3.53	-0.47	1.4
S ₆	4.01	4.03	+0.02	4.04	+0.03	3.89	-0.12	3.2

die umgebenden Ladungen jeweils an die Elektronendichte eines spezifischen Zustandes angepasst sind, wird jeder andere Zustand mit einem abweichenden Dipolmoment prinzipiell destabilisiert. Eine Umkehrung des Dipolmoments bedeutet somit die maximal Abstoßung mit den Umgebungsladungen, und somit den größten destabilisierenden Effekt.

Beim Aufdampfen eines Alq₃-Films im Vakuum in Dunkelheit wird ein enorm großes Oberflächenpotential (*giant surface potential*, GSP) ausgebildet [188–191]. Dies wurde meist auf die bevorzugte, schwach geordnete Ausrichtung der Alq₃-Moleküle [37] entlang ihres permanenten Dipolmoments von 4.1 Debye [191] erklärt. Allerdings verschwindet dieses GSP durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht irreversibel [188, 189]. Sollte dies durch eine statistische Umorientierung der Moleküle entlang des Dipolmoments eines angeregten Zustandes erfolgen, so wäre dies gemäß den vorgestellten Rechnungen nur für den S₄-Zustand möglich, da dieser die größte Veränderung des Dipolmoments zeigt. Der Prozess sollte nach diesem Mechanismus jedoch reversibel sein. Zudem ist die Rotation ganzer Moleküle in der festen Phase erschwert. Es erscheint wahrscheinlicher, dass durch die Bestrahlung nur einzelne Liganden rotiert werden, wie in in Lit. 140 beschrieben, und somit die Konformationen des mer-Isomers statistisch neu verteilt werden, was zu einer Aufhebung des vormals großen, kollektiven Dipolmoments führen wird.

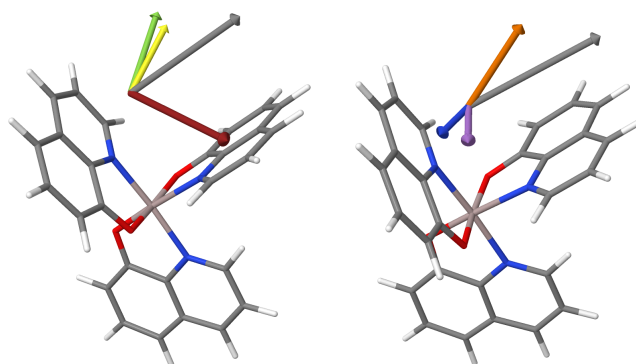


Abbildung C.2.: Orientierung der Dipolmomente der angeregten Zustände von mer-Alq₃ in der COSMO-Umgebung ($\epsilon = 3.0$, $n = 1.5$) berechnet mit ADC(2)/SVP und der MP2/TZVPP Grundzustandsstruktur. Farbkodierung: grau = S₀, grün = S₁, gelb = S₂, braun = S₃, blau = S₄, orange = S₅, violett = S₆.

D. Tabellen und Graphiken

D.1. Ergebnisse zu Alq₃

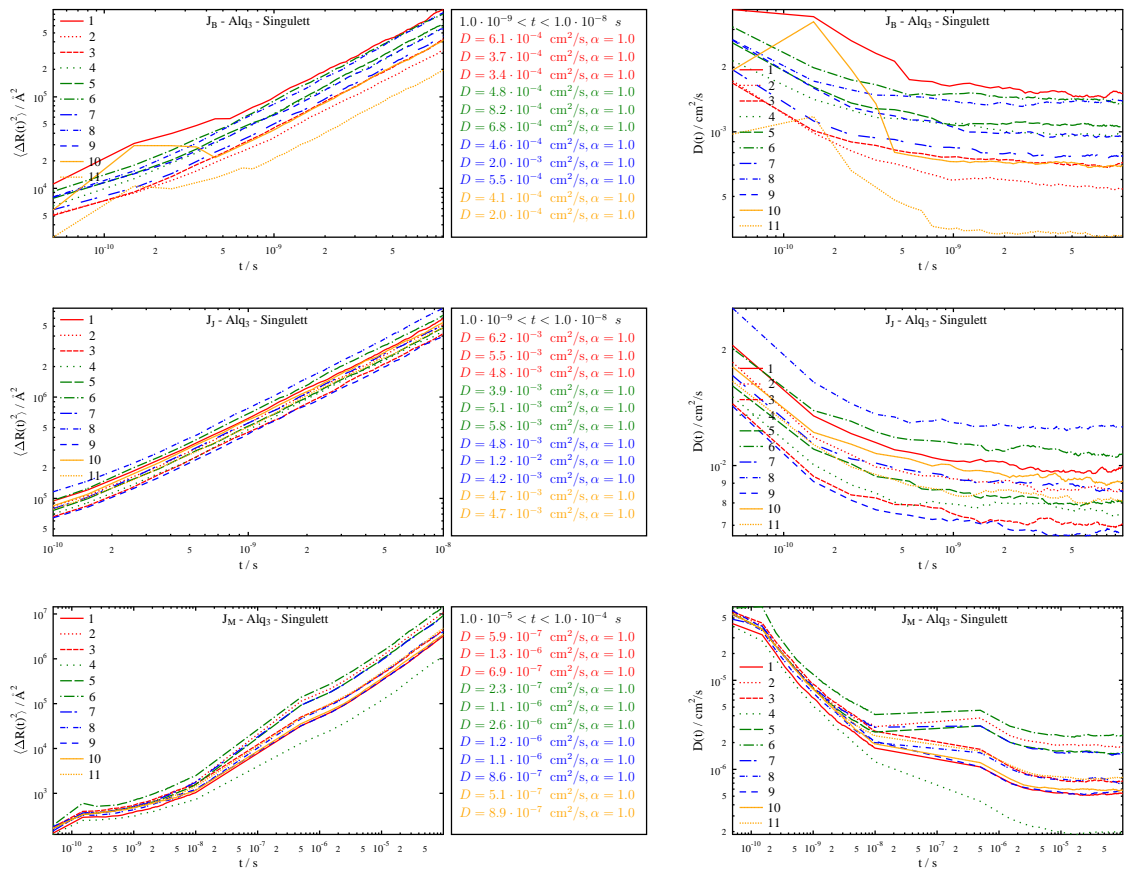


Abbildung D.1.: Zeitabhängige Varianz der Verschiebung (links) und zeitabhängiger Diffusionskoeffizient (rechts) des **Singulett**-Transports in mer-Alq₃ für die elf Schnappschüsse C extrahiert und gemittelt über 1000 KMC-Durchläufe in verschiedenen Zeitintervallen. Von oben nach unten wurden für das spektrale Überlappungsintegral das Brownsche Oszillator Modell (J_B), die Jortner-Bixon-Gleichung (J_J) und die Marcus-Gleichung (J_M) verwendet.

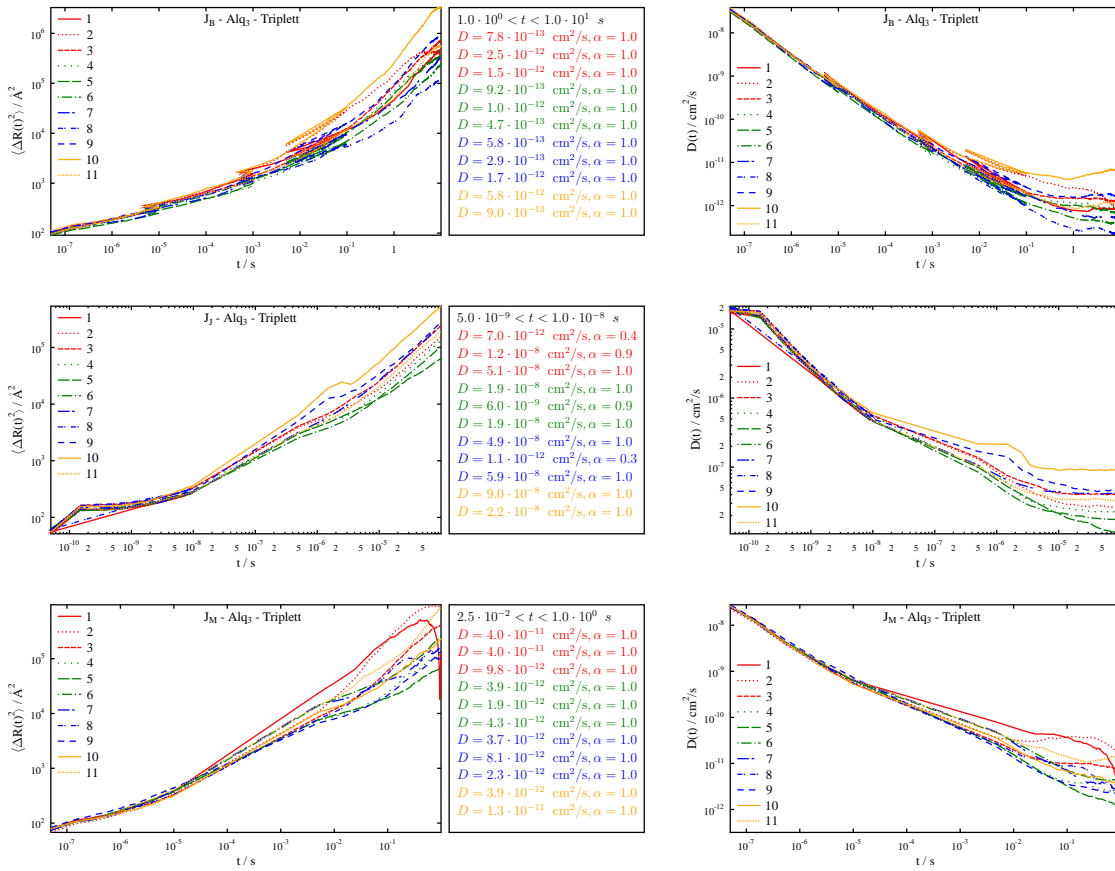


Abbildung D.2.: Zeitabhängige Varianz der Verschiebung (links) und zeitabhängiger Diffusionskoeffizient (rechts) des **Triplet**-Transports in mer-Alq₃ für die elf Schnappschüsse C extrahiert und gemittelt über 1000 KMC-Durchläufe in verschiedenen Zeitintervallen. Von oben nach unten wurden für das spektrale Überlappungsintegral das Brownsche Oszillator Modell (J_B), die Jortner-Bixon-Gleichung (J_J) und die Marcus-Gleichung (J_M) verwendet.

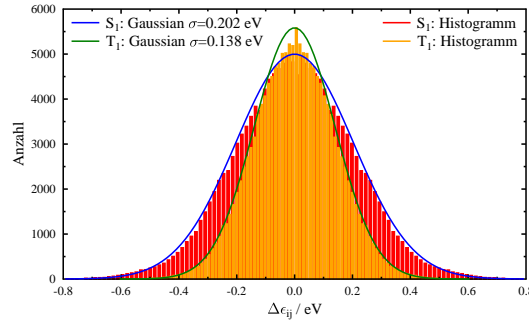


Abbildung D.3.: Verteilung der Lageenergieunterschiede von mer-Alq₃ in Schnappschuss A mit 392 Molekülen für die Zustände S₁ und T₁. Eingezeichnete Gaußkurven zeigen, dass die Lageenergien ebenso verteilt sind.

D.2. Ergebnisse zu BTPS-DBF

Tabelle D.1.: Vertikale Anregungsenergien ΔE und Oszillatorstärken f der wichtigsten Übergänge des DBF-Kerns mit einer SV(P)-Basis berechnet.

Übergang	ADC(2)		BHLYP		CIS	
	ΔE / eV	f	ΔE / eV	f	ΔE / eV	f
S ₀ → S ₁	4.583	0.025	5.053	0.024	5.510	0.341
S ₀ → S ₂	4.949	0.262	5.088	0.311	5.761	0.027
S ₀ → S ₃	5.654	0.115	5.769	0.001	6.235	0.038
S ₀ → T ₁	3.746		2.757		3.131	
S ₀ → T ₂	4.194		3.476		3.720	
S ₀ → T ₃	4.649		4.350		4.658	
S ₁ → S ₀	4.298	0.038	4.539	0.484	4.899	0.516
S ₂ → S ₀	4.661	0.384	4.775	0.039	5.519	0.035
T ₁ → S ₀	3.106		1.767		2.534	

Danksagung

Ich möchte mich bei allen recht herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere gilt mein Dank den Kooperationspartnern aus Mainz, Heidelberg und Ludwigshafen für hilfreiche Diskussionen, spannende gemeinsame Projekte sowie für die Bereitstellung der untersuchten Schnappschüsse.

Publikationen

1. Emergence of Coherence through Variation of Intermolecular Distances in a Series of Molecular Dimers
F. P. Diehl, C. Roos, A. Duymaz, B. Lunkenheimer, A. Köhn und T. Basché, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 262 (2014)
2. Solvent effects on electronically excited states using the conductor-like screening model and the second-order correlated method ADC(2)
B. Lunkenheimer und A. Köhn, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 977 (2013)
3. Infrared study of the MoO₃ doping efficiency in 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP)
T. Glaser, S. Beck, B. Lunkenheimer, D. Donhauser, A. Köhn, M. Kröger und A. Pucci, *Org. Electron.* **14**, 575 (2013)
4. The Triplet Excimer of Naphthalene: A Model System for Triplet-Triplet Interactions and Its Spectral Properties
M. Pabst, B. Lunkenheimer und A. Köhn, *J. Phys. Chem. C* **115**, 8335 (2011)

