

Vorstellung eines QM/MM-Simulationsmodells zur Berechnung der elektronischen Eigenschaften von organischen Donor-Akzeptor-Grenzflächen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) - Universitätsbereich
angenommene

Dissertation

von

Diplom-Chemiker

Andreas Fuchs

aus Bad Dürkheim.

Dekan: Prof. Dr. Martin Bastmeyer
Referent: Prof. Dr. Willem M. Klopper
Korreferent: Prof. Dr. Marcus Elstner

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Theoretische Beschreibung der Polarisierbarkeit eines Systems	3
2.1.1	Polarisierbare punktförmige Dipole	4
2.1.2	Beschreibung der Polarisation durch Drude-Oszillatoren	5
2.1.3	Beschreibung der Polarisation mittels Elektronegativitätsausgleich	6
2.1.4	Weitere Methoden	7
2.2	Die elektronische Struktur von O/M- und O/O-Grenzflächen	7
2.2.1	Die elektronische Struktur organischer Festkörper	8
2.2.2	Definition des Vakuumniveaus (VL)	9
2.2.3	Elektronische Struktur der Grenzfläche	10
2.2.4	Verschiedene Ursachen für einen VLS	13
2.2.5	Experimentelle Bestimmung der Grenzflächen-Energieniveaus	14
2.3	Theoretische Beschreibung des Ladungstransfers	16
2.4	Organische Solarzellen: Eine Übersicht	20
2.4.1	Aufbau von organischen photovoltaischen Zellen	20
2.4.2	Funktionsweise von OPV-Zellen	21
2.4.3	Kenngrößen organischer Solarzellen	23
3	Methoden	25
3.1	Generierung der verwendeten Morphologien	25
3.1.1	Pentacen-C ₆₀	25
3.1.2	TTF-TCNQ	25
3.1.3	Sexithiophen-C ₆₀	26
3.1.4	ID583-C ₆₀	26
3.2	Definition des QM/MM-Ansatzes	26
3.2.1	Methoden zu Beschreibung der QM-Region	26
3.2.2	Methoden zur Beschreibung der MM-Region	28
3.2.3	Wechselwirkung zwischen QM- und MM-Region	29
3.3	Berechnung der CT-Anregungsenergien	30
3.4	Berechnung der Raten an der Pentacen-C ₆₀ -Grenzfläche	31
3.4.1	Transferintegrale	31
3.4.2	Interne und externe Reorganisationsenergien λ	32
3.4.3	Reaktionsenergien ΔE	34
3.5	Verwendete Software	35
3.6	Validierung des polarisierbaren AMOEBA-Ansatzes	35
4	Untersuchungen an der Pentacen-C₆₀-Grenzfläche	39
4.1	Einleitung	39
4.2	Literaturübersicht	39
4.2.1	Morphologie der Pentacen:C ₆₀ -Grenzfläche	39

4.2.2	Elektronische Struktur der Pentacen-C ₆₀ -Grenzfläche	40
4.2.3	Organische Pentacen-C ₆₀ -Solarzellen	42
4.2.4	Weitere theoretische Untersuchungen	42
4.3	Zu untersuchende Fragestellungen	43
4.4	Beschreibung der verwendeten Modellstrukturen und Grenzflächenmorpho- logien	44
4.5	Idealisierte Grenzflächenstrukturen: Wahl des QM- und MM-Raums	45
4.6	MM-Repräsentation von Pentacen und C ₆₀	46
4.7	Validierung des AMOEBA-Polarisationsmodells	48
4.8	Ergebnisse: Grenzflächendipol an der Pentacen-C ₆₀ -Grenzfläche	50
4.8.1	Modellstruktur : Liegendes Pentacen-C ₆₀ -Dimer in der Gasphase	50
4.8.2	Modellstruktur: Stehendes Pentacen-C ₆₀ -Dimer in der Gasphase	53
4.8.3	Zusammenfassung: Modellstrukturen in der Gasphase	53
4.8.4	Grundzustandseigenschaften: Liegende Grenzfläche	53
4.8.5	Grundzustandseigenschaften: Stehende Grenzfläche	57
4.9	Diskussion: Grenzflächendipol an der Pentacen-C ₆₀ -Grenzfläche	59
4.10	Ergebnisse: Raten an der Pentacen-C ₆₀ -Grenzfläche	61
4.10.1	Raten für Bildung und Rekombination des CT-Excitons	61
4.10.2	Dissoziation des CT-Excitons: Migration des Elektrons auf C ₆₀	64
4.10.3	Dissoziation des CT-Excitons: Migration des Lochs auf Pentacen	66
4.11	Diskussion: Raten an der Pentacen-C ₆₀ -Grenzfläche	68
4.12	Zusammenfassung	69
5	Untersuchungen an der TTF-TCNQ-Grenzfläche	71
5.1	Einleitung	71
5.2	Literaturübersicht	71
5.2.1	TTF	71
5.2.2	TCNQ	72
5.2.3	Verbindungen aus TTF und TCNQ	73
5.3	Zu untersuchende Fragestellungen	75
5.4	DFT-Berechnung der Eigenschaften: Hinweise auf das (teilweise) Versagen von DFT	76
5.5	Beschreibung der verwendeten Morphologien	77
5.5.1	Eindimensionaler Hexamer-Stapel als Grenzflächenmodell	77
5.5.2	Idealisierte dreidimensionale Grenzflächenmorphologie	78
5.6	Ergebnisse: Eindimensionaler Hexamer-Stapel	79
5.6.1	Dimer	79
5.6.2	Tetramer	84
5.6.3	Hexamer bzw. Oktamer	92
5.6.4	Einfluss einer nicht-idealisierten Morphologie auf die Eigenschaften	93
5.7	Diskussion: Eindimensionaler Hexamer-Stapel	95
5.8	Ergebnisse: Idealisierte dreidimensionale Morphologie	100
5.8.1	Eingebetteter eindimensionaler Stapel	100
5.8.2	Erweiterung des QM-Raums parallel zur Grenzfläche: Untersuchung der Grenzflächendepolarisation auf QM-Ebene	103
5.8.3	QM/MM-Rechnungen unter Verwendung einer polarisierten MM- Umgebung	105
5.9	Diskussion: Idealisierte dreidimensionale Morphologie	108
5.10	Zusammenfassung	109

6	Merocyanin/C₆₀-Solarzellen: Exitonendissoziation an der Grenzfläche	111
6.1	Einleitung	111
6.2	Literaturübersicht	112
6.3	ID583/C ₆₀ -PHJ: Experimentelle Beobachtungen	112
6.4	Beschreibung der Morphologien	113
6.5	Ergebnisse	114
6.5.1	Analyse der Elektronendichte von ID583	115
6.5.2	Stabilisierung des CT-Excitons	115
6.5.3	Kinetischer Effekt der Ausrichtung der ID583-Moleküle auf die Bildung des CT-Excitons	117
6.5.4	Ratenabschätzung des Ladungstransfers vom Donor zum Akzeptor	117
6.5.5	Ratenabschätzung des Ladungstransfers des Elektrons in den Festkörper	118
6.6	Diskussion	119
6.7	Zusammenfassung	120
7	T₆-C₆₀: Einfluss der T₆-Orientierung auf den Grenzflächendipol	121
7.1	Einleitung	121
7.2	Literaturübersicht	122
7.2.1	Morphologien von T ₆	122
7.2.2	Morphologie und elektronische Eigenschaften der Grenzfläche	122
7.2.3	Optische Eigenschaften von T ₆	123
7.2.4	Photovoltaische Zellen aus T ₆ und C ₆₀	124
7.3	Beschreibung der verwendeten T ₆ -C ₆₀ -Morphologien	125
7.4	Ergebnisse	127
7.4.1	Dimer-Modellkomplexe	127
7.4.2	Selektion der QM-Cluster des QM/MM-Modells an der amorphen Grenzfläche	128
7.4.3	Grenzflächendipolmoment der horizontalen Morphologie	129
7.4.4	Grenzflächendipolmoment der vertikalen Morphologie	133
7.5	Diskussion	135
7.6	Ausblick: Berechnung der CT-Anregungsenergie	136
7.7	Zusammenfassung	137
8	Zusammenfassung	139
	Danksagung	141
	Lebenslauf	143
	Publikationsliste	145
	Literaturverzeichnis	147

1 Einleitung

In den vergangenen 20 Jahren wurde das Gebiet organischen Elektronik intensiv experimentell und theoretisch untersucht.¹ Sowohl von industrieller als auch von akademischer Seite ist die Entwicklung und das Verständnis der Funktionsweise organisch-elektronischer Bauteile wie organische Solarzellen, Leuchtdioden und Feldeffekttransistoren von Interesse: Im akademischen Bereich steht vor allem die Aufklärung der Zusammenhänge zwischen elektronischer Struktur und der Funktionsweise im Vordergrund. Von industrieller Seite her sind organisch-elektronische Bauelemente durch ihre einzigartigen Eigenschaften (leicht herstellbar, flexibel, kostengünstig, usw.) interessant. Allen organisch-elektronischen Bauteilen gemeinsam ist die Tatsache, dass deren Funktionalität aus Wechselwirkungen an Grenzflächen zwischen verschiedenen Materialien (z.B. Metall-Organik oder Organik-Organik) resultiert.

In der vorgelegten Arbeit sollen die Grenzflächeneigenschaften organischer Donor-Akzeptor-Systeme, welche auf kleinen Molekülen basieren, im Rahmen von Simulationsrechnungen untersucht werden. Hierzu wurde ein kombinierter quantenmechanischer und molekularmechanischer Ansatz entwickelt, welcher sowohl in der Lage ist, die Polarisierung der Moleküle an der Grenzfläche auf Kraftfeld-Ebene als auch auf quantenmechanischer Ebene zu berücksichtigen. Dies hat den Vorteil, dass die intermolekulare Wechselwirkung einzelner Moleküle auf quantenmechanischer Ebene unter Verwendung hochgenauer *ab initio* Methoden (z.B. CAS-MRCI) unter Berücksichtigung der Umgebungspolarisation, welche die intramolekulare Wechselwirkung beeinflusst, untersucht werden kann. Weiterhin kann die Komplexität des Systems (z.B. Dimere in der Gasphase, Dimere im statischen Polarisationsfeld, Dimere in einem dynamischen Polarisationsfeld) schrittweise erhöht werden, um den Einfluss jedes einzelnen Effekts auf die Grenzflächeneigenschaften zu untersuchen.

Die zentrale Fragestellung in allen untersuchten Systemen ist die Aufklärung der Ursache des experimentell beobachteten Grenzflächendipols. Allgemein wird angenommen, dass dieser durch elektronische Polarisierung der Grenzflächenmoleküle und Ladungstransfer vom Donor zum Akzeptor verursacht wird, wobei gilt, dass der Anteil des Ladungstransfers mit steigender Donor- (sinkende Ionisierungsenergie) und Akzeptorstärke (wachsende Elektronenaffinität) der Grenzflächenmoleküle zunimmt. Als Molekülsysteme kamen verschiedene Donor-Akzeptor-Kombinationen zum Einsatz: Pentacen-C₆₀, Sexithiophen-C₆₀ und Tetrathiafullvalen-Tetracyanoquinodimethan (TTF-TCNQ). In der dargestellten Reihenfolge nimmt die Ionisierungsenergie des Donors ab und die Elektronenaffinität des Akzeptors zu, so dass der Anteil von Polarisations- und Ladungstransfereffekten am Grenzflächendipol in dieser Reihenfolge ab- bzw. zunehmen sollte. Daneben wird ein Merocyanin-C₆₀-System untersucht werden, welches sich von den vorangegangenen Systemen dahingehend unterscheidet, dass der Donor ein permanentes Dipolmoment aufweist und es ist davon auszugehen, dass die Grenzflächeneigenschaften massiv durch den Dipol beeinflusst werden.

Um den Einfluss der Grenzflächenmorphologien auf die elektronischen Eigenschaften zu beleuchten, werden sowohl idealisierte als auch amorphe Systeme untersucht werden. Weiterhin wird beispielsweise für Pentacen-C₆₀ und Sexithiophen-C₆₀ der Einfluss der Orientierung der Moleküle an der Grenzfläche auf die elektronischen Eigenschaften beleuchtet werden.

1 Einleitung

Schließlich sollen Thermodynamik und Kinetik des Ladungstransfer-Excitons der Grenzfläche der beiden organischen Solarzellen Pentacen-C₆₀- und Merocyanin-C₆₀ untersucht werden. Diese Spezies spielen eine zentrale Rolle bei der Generierung von freien Ladungsträgern in beiden Systemen und das Verständnis der verschiedenen Reaktionswege trägt entscheidend dazu bei, die unterschiedliche Performance der verschiedenen Systeme zu verstehen.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Nach dieser Einleitung soll kurz auf den theoretischen Hintergrund der verwendeten Methoden eingegangen werden (Kap. 2). Im Anschluss daran soll das Simulationsmodell und die gewählten Parameter vorgestellt werden (Kap. 3). In den darauffolgenden Kapiteln sollen die Eigenschaften der Donor-Akzeptor-Systeme Pentacen-C₆₀ (Kap. 4), Tetrathiafullvalen-Tetracyanoquinodimethan (Kap. 5), Merocyanin-C₆₀ (Kap. 6) und Sexithiophen-C₆₀ (Kap. 7) untersucht werden. Schließlich werden die gewonnenen Ergebnisse und Erkenntnisse in Kap. 8 zusammengefasst werden.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel soll ein kurzer Überblick über Methoden zur Berechnung der Polarisation organischer Festkörper (kristallin oder amorph) gegeben werden. Anschließend soll ein Modell zur Beschreibung der elektronischen Wechselwirkung an einer Metall-Organik- bzw. Organik-Organik-Grenzfläche vorgestellt werden. Es folgt ein kurzer Abriss über Methoden zur theoretischen Beschreibung des Ladungstransports (Marcus-Theorie) und eine kurze Einführung in die Funktionsweise organischer photovoltaischer Zellen. Es soll dabei auf die wichtigsten methodischen Aspekte in Bezug auf ihre Verwendung in dieser Arbeit eingegangen werden. Eine vollständige Darstellung der verwendeten Methoden würde den Rahmen dieses Kapitels sprengen und der Leser sei auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen.

2.1 Potenziale und Algorithmen zur theoretischen Beschreibung der Polarisierbarkeit eines Systems¹

Die Polarisierbarkeit eines Atoms oder Moleküls beschreibt dessen Fähigkeit, sich an ein (externes) elektrisches Feld anzupassen, indem die Elektronendichte so verschoben wird, dass die Energie des Systems im elektrischen Feld minimiert wird.² Approximiert man die Gesamtelektronendichte als Summe von Multipolen, so wird die Anpassung an das elektrische Feld in der Veränderung der Multipolparameter deutlich.³⁻⁵ Im Folgenden sollen Algorithmen und Methoden zur Beschreibung der molekularen Polarisierbarkeit vorgestellt werden, welche im Rahmen von molekulardynamischen und Monte-Carlo-Simulationen dazu benutzt werden können, die Polarisationswechselwirkung innerhalb eines kondensierten Systems (z.B. amorpher oder kristalliner Festkörper bestehend aus organischen Molekülen) zu beschreiben: i) punktförmige polarisierbare Dipole, ii) Drude-Oszillatoren und iii) Modelle mit fluktuierenden Ladungen (Elektronegativitätsausgleich). Mit entsprechenden Modifikationen können die Festkörperpolarisationsfelder auch als polarisierte Umgebungen in kombinierten quantenmechanischen und klassischen Rechnungen (QM/MM) verwendet werden.

Zunächst soll kurz auf die Kraftfeldbeschreibung eines Systems durch ein unpolarisierbares Modell eingegangen werden: Hier lässt sich die potenzielle Energie U des Systems als Summe aus Bindungs-, Winkel- und Torsions-Potenzialen schreiben. Dazu werden die nicht-bindenden Wechselwirkungen (van-der-Waals- und Coulomb-Term) addiert:

$$U = \sum_{\text{Bindungen}} k_B(r - r_0)^2 + \sum_{\text{Winkel}} k_\Phi(\Phi - \Phi_0)^2 + \sum_{\text{Torsionen}} \sum_n \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\Phi - \gamma)) + \sum_{\text{Nichtbind.WW.}} \left\{ 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + \frac{qq'}{r} \right\} \quad (2.1)$$

k_b, k_Φ, V_n entsprechen den Kraftkonstanten der Bindungen, Winkel und Torsionen, r und Φ bezeichnen Abstand und Winkel zwischen zwei Atomen, r_0, Φ_0, γ sind die Gleichge-

¹Die Ausführungen in diesem Abschnitt orientieren sich an Ref. 2.

wichtswerte von Abstand, Bindungs- und Torsionswinkel, σ und ϵ sind die Parameter der Lennard-Jones-Wechselwirkung und q entspricht einer atomzentrierten Punktladung. Ein Parametersatz zur Beschreibung des Systems nennt man Kraftfeld. Die Kraftfeldparameter müssen für die verschiedenen Moleküle (unter Umständen für verschiedene Ladungszustände [z.B. neutral, anionisch, kationisch]) im System anhand von quantenmechanischen (QM) Rechnungen oder tabellierten Werten ermittelt werden. Im Allgemeinen werden die Punktladungen q_i durch QM-Gasphasen-Rechnungen der isolierten Moleküle bestimmt. Diese können jedoch durch die Wechselwirkungen im Festkörper von den Gasphasenwerten abweichen und eine Möglichkeit, die Polarisierbarkeit effektiv zu berücksichtigen, ist die Skalierung der Punktladungen um einen konstanten Wert. Um der Veränderung der Parameter durch Polarisation *explizit* Rechnung zu tragen, müssen zu Gl. 2.1 zusätzliche Terme hinzugefügt werden, die in den folgenden drei Abschnitten erläutert werden.

2.1.1 Polarisierbare punktförmige Dipole

Zur Beschreibung der Polarisation des Systems kann die Kraftfeldbeschreibung 2.1 durch atomzentrierte punktförmige polarisierbare Dipole erweitert werden. Das an jedem Atom i induzierte Moment $\boldsymbol{\mu}_i$ ist proportional zum elektrischen Feld \boldsymbol{E}_i an dem entsprechenden Atom. Die Proportionalitätskonstante $\boldsymbol{\alpha}_i$ wird als Polarisierbarkeitstensor bezeichnet. $\boldsymbol{\alpha}_i$ ist ein (3x3)-Tensor, sodass der Anisotropie der Polarisierbarkeit Rechnung getragen werden kann.¹ Der induzierte Dipol ist eine Funktion der permanenten *und* induzierten Momente:

$$\boldsymbol{\mu}_i = \boldsymbol{\alpha}_i \boldsymbol{E}_i = \boldsymbol{\alpha}_i \left[\boldsymbol{E}_i^0 - \sum_{j \neq i} \boldsymbol{T}_{ij} \boldsymbol{\mu}_j \right] \quad (2.2)$$

Hier ist \boldsymbol{E}^0 das elektrische Feld der permanenten Momente. \boldsymbol{T}_{ij} ist der Dipol-Feld-Tensor, welcher die Wechselwirkung zwischen den induzierten Momenten beschreibt:

$$\boldsymbol{T}_{ij} = \frac{1}{r^3} \mathbf{1} - \frac{3}{r^5} \begin{pmatrix} x^2 & xy & xz \\ yx & y^2 & yz \\ zx & zy & z^2 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

$\mathbf{1}$ ist die (3x3)-Einheitsmatrix, r ist der Abstand zwischen zwei Atomen i, j und x, y, z sind die kartesischen Komponenten des Verbindungsvektors zwischen den Atomen i, j .

Die Gesamtenergie U_{ind} der induzierten Dipolmomente lässt sich als

$$U_{\text{ind}} = U_{\text{stat}} + U_{\mu\mu} + U_{\text{pol}} \quad (2.4)$$

schreiben, wobei U_{stat} der Wechselwirkungsenergie der induzierten mit den statischen Momenten entspricht. $U_{\mu\mu}$ ist die Wechselwirkung der induzierten Momente untereinander und U_{pol} ist die Polarisationsenergie. Letztere entspricht der Energie, welche benötigt wird, um die molekularen Elektronendichten so zu verzerren, dass ein induziertes Moment resultiert.^{6,7} Nach einigen Umformungen lässt sich U_{ind} auch als

$$U_{\text{ind}} = -\frac{1}{2} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \boldsymbol{E}_i^0 \quad (2.5)$$

¹Beispielsweise ist die Polarisierbarkeit des Pentacen-Moleküls parallel zur π -Ebene größer als durch die π -Ebene hindurch, da die π -Elektronen im konjugierten System leicht verschiebbar sind.

schreiben. D.h., dass die Induktionsenergie dem Skalarprodukt der induzierten Dipole mit dem permanenten elektrischen Feld entspricht.² Dies zeigt, dass erst durch das *permanente elektrische Feld* Dipole induziert werden; die alleinige Wechselwirkung zwischen induzierten Momenten wäre nicht stark genug, um diese zu verursachen.

Gemäß Gl. 2.3 definiert der Dipol-Feld-Tensor \mathbf{T} die Wechselwirkung zwischen den induzierten Momenten. In bestimmten Fällen kann dies zu einer sog. *Polarisationskatastrophe* führen:^{8,9} Ist der Abstand zwischen zwei polarisierbaren Punkten sehr klein, so ist deren Wechselwirkung so stark, dass das resultierende induzierte Moment unendlich groß wird. Um dies zu verhindern, müssen entweder die atomaren Polarisierbarkeiten entsprechend klein sein (Appelquist-Ansatz)^{9,10} oder die Wechselwirkung muss gedämpft werden (Thole-Screening-Ansatz).⁹ In der vorliegenden Arbeit wurde der Thole-Screening-Ansatz verwendet. Hierbei werden die punktförmigen Ladungen gemäß einer Gauß-Funktion um ihren Mittelpunkt verschmiert.¹¹ Dies lässt sich physikalisch dadurch rechtfertigen, dass auch die Elektronendichte des Systems kontinuierlich verläuft und deren Repräsentation durch Punktladungen und punktförmige Dipole bei kleinen Abständen nicht korrekt ist.^{8,9,12} Gl. 2.3 geht dann in

$$\mathbf{T}_{ij} = (4v^3 - 3v^4) \frac{1}{r^3} \mathbf{1} - v^4 \frac{3}{r^5} \begin{pmatrix} x^2 & xy & xz \\ yx & y^2 & yz \\ zx & zy & z^2 \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

mit $v = r/s_{ij}$ und $s_{ij} = 1.662(\alpha_i\alpha_j)^{1/6}$ über.¹ Ist r_{ij} größer als s_{ij} , so gilt nach wie vor Gl. 2.3.

Vergleicht man das polarisierbare Kraftfeld-Modell mit dem statischen Ansatz (Gl. 2.1), so fällt auf, dass ersterer eine flexiblere Beschreibung der Wechselwirkung innerhalb des kondensierten Systems liefert. Durch die Einführung des zusätzlichen Freiheitsgrads „Polarisation“ kann das System beispielsweise auf Veränderungen der Konformationen der Moleküle reagieren und so deren Ladungsverteilung an die aktuelle Situation anpassen.² Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn die Wechselwirkung von geladenen Spezies oder Molekülen mit großen Dipolmomenten mit deren Umgebung untersucht werden soll, da die relative Orientierung des Moleküls zu den (anisotrop polarisierbaren) Umgebungsmolekülen einen sehr großen Einfluss auf die Stabilisierung des geladenen Moleküls durch seine Umgebung hat.

Gl. 2.2 zeigt, dass das induzierte Moment vom permanenten *und* induzierten elektrischen Feld abhängt. Aus diesem Grund stellt die Ermittlung der Festkörperpolarisation ein Problem dar, welches selbstkonsistent gelöst werden muss. Hierzu kommen verschiedene Ansätze (Matrixinversion, iterative oder projektorbasierte Methoden) zum Einsatz, die zum Teil auch in QM-Verfahren zur schnelleren Konvergenz der Wellenfunktion verwendet werden.^{2,13} In dieser Arbeit wurde eine iterative Lösung zur Berechnung der Festkörperpolarisation gewählt. Ausgehend von den permanenten Momenten wurden die induzierten Momente $\boldsymbol{\mu}_i^{(1)}$ unter Verwendung von Gl. 2.2 berechnet, wobei im ersten Schritt $\boldsymbol{\mu}_i^{(0)} = \mathbf{0}$ gesetzt wurde. Dies wurde bis zur Selbstkonsistenz der Festkörperpolarisation wiederholt.

2.1.2 Beschreibung der Polarisation durch Drude-Oszillatoren

Drude-Oszillatoren^{14,15} oder Schalen-Modelle basieren auf der Idee, dass die Polarisation eines Atoms durch zwei mit einer Feder verbundene, entgegengesetzte Ladungen gleichen Betrags beschrieben werden kann. Wird ein Atom durch ein (externes) elektrisches Feld polarisiert, so erhöht sich der Abstand zwischen den beiden Punktladungen; die atomare Polarisierbarkeit entspricht hier der harmonischen Federkonstante. Die positive Ladung

¹Hier wurde die Anisotropie der Polarisierbarkeit vernachlässigt, so dass α ein Skalar ist.

wird dabei im Zentrum des Atoms festgehalten, die negative Ladung bewegt sich solange um die positive Ladung im Zentrum, bis die Energie des Systems im elektrischen Feld minimal ist. Physikalisch kann das Drude-Modell als effektive Kernladung in Kombination mit einer flexiblen negativ geladenen Elektronenhülle, die sich an das elektrische Feld anpasst, interpretiert werden.² Lässt man den Abstand der Ladungen gegen null gehen, so geht das Drude-Modell in ein Punkt-Dipol-Modell über. Im Gegensatz zum Punkt-Dipol-Modell tauchen im Potenzialausdruck 2.1 keine zusätzlichen Dipol-Dipol-Wechselwirkungsterme auf. Stattdessen wird die Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch vier Ladungs-Ladungs-Wechselwirkungen beschrieben.

2.1.3 Beschreibung der Polarisation mittels Elektronegativitätsausgleich

Hier werden die atomzentrierten Ladungen der Moleküle direkt modifiziert.² Die Energie $U(q)$, welche zur Generierung einer Ladung auf einem Atom benötigt wird, kann als Taylor-Näherung geschrieben werden:

$$U(q) = E_0 + \chi_0 q + \frac{1}{2} J q^2 + O(q^3) \quad (2.7)$$

Die Ionisierungsenergie IP ist dann $U(1) - U(0)$; die Elektronenaffinität ist $U(-1) - U(0)$, so dass für die Taylor-Koeffizienten

$$\chi_0 = \frac{1}{2}(\text{IP} + \text{EA}) \quad (2.8)$$

$$J = \text{IP} - \text{EA} \quad (2.9)$$

gilt. Gl. 2.8 entspricht der Definition der Elektronegativität nach Mulliken.¹⁶ $\frac{1}{2}J$ ist die Härte eines Atoms.¹⁷ Weiterhin ist die Differenz aus IP und EA die Energie, welche benötigt wird, um ein Elektron von einem Atom zum anderen zu transferieren:



Die Gesamtenergie $U(\mathbf{q})$ aller Ladungen lässt sich gemäß

$$U(\mathbf{q}) = \sum_i \left(E_{0,i} + \chi_{0,i} q_i + \frac{1}{2} J_{ii} q_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) q_i q_j \quad (2.11)$$

berechnen. Hier ist J_{ij} der Coulomb-Operator, wobei auch hier bei kleinen Abständen r die punktförmigen Ladungen durch Ladungsdichten ersetzt werden können, um die Polarisations-Katastrophe zu verhindern.

Zur Berechnung der Polarisation des kondensierten Systems werden nun die einzelnen atomaren Ladungen solange verändert, bis die zur Ladungsverteilung gehörende Coulomb-Energie minimal ist (*fluctuating charge model*).¹⁸ Falls erforderlich, können zusätzliche Randbedingungen als Lagrange-Multiplikatoren bei der Anpassung der atomaren Ladungen berücksichtigt werden.¹⁸ Dies kann beispielsweise dann gewünscht sein, wenn die Ladung des Gesamtsystems oder einzelner Moleküle oder funktioneller Gruppen konstant gehalten werden soll, um einen Vergleich mit experimentellen oder anderen theoretischen Daten zu ermöglichen.

2.1.4 Weitere Methoden

Schließlich sei erwähnt, dass die elektrostatische Polarisierung eines Festkörpers auch durch periodische DFT-Rechnungen erhalten werden kann.¹⁹ Diese sind jedoch rechenintensiv und nur auf periodische Systeme anwendbar. Weiterhin können durch Parametrisierung des Hamilton-Operators größere Systeme auch auf semiempirischer-QM-Ebene (z.B. AM1) beschrieben werden.^{2,20-24}

Alternativ zur expliziten Berechnung der Festkörperpolarisation unter Berücksichtigung aller Moleküle im System kann der Effekt der Umgebungspolarisation auf ein gelöstes Teilchen durch ein Kontinuum-Solvatisierungs-Modell (z.B. COSMO, *Conductor-like Screening Model*) beschrieben werden.²⁵ Hier wird angenommen, dass sich das gelöste Molekül innerhalb einer Kavität in einem dielektrischen Kontinuum befindet und seine Umgebung durch Induktion von Spiegelladungen polarisiert. Die Eigenschaften der Umgebung werden allein durch deren dielektrische Konstante ϵ beschrieben. Das COSMO-Modell eignet sich gut dazu, die Eigenschaften eines Moleküls in einer Lösung zu beschreiben.²⁶ Jedoch ist dessen Anwendbarkeit auf die in dieser Arbeit untersuchten Donor-Akzeptor-Grenzflächen nur sehr eingeschränkt möglich, da beispielsweise nur eine einzige dielektrische Konstante zur Beschreibung der Umgebung definiert werden kann. Da an der Grenzfläche jedoch zwei verschiedene Molekülsorten mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften aufeinander treffen, stellt die Reduktion der Umgebung auf einen einzigen Parameter eine zu starke Vereinfachung des Systems dar. Weiterhin wird die Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit durch die effektive Beschreibung des Lösungsmittels vernachlässigt. Dies ist jedoch insbesondere für die hier untersuchten organischen Moleküle mit ihren ausgedehnten π -Systemen von Bedeutung und es wird gezeigt werden, dass die Ausrichtung der Moleküle an der Grenzfläche einen wesentlichen Einfluss auf die Grenzflächeneigenschaften hat. Somit scheidet auch das COSMO-Modell zur Beschreibung der Umgebungspolarisation aus.

Kombiniert man eine der bis *dato* vorgestellten Methoden zur expliziten Berechnung der Festkörperpolarisation mit dem entsprechenden QM-Hamiltonoperator, so können kombinierte QM- und Kraftfeld-Rechnungen (sog. QM/MM-Rechnungen) durchgeführt werden, welche sowohl die Festkörperpolarisation auf MM-Ebene in das Modell miteinbeziehen als auch die genaue Berechnung der intramolekularen Wechselwirkung auf QM-Ebene durch entsprechende Methoden ermöglichen. Die Entwicklung eines solchen QM/MM-Ansatzes mit polarisierbarem MM-Teil ist das Hauptziel dieser Arbeit und es werden in den folgenden Kapiteln das Modell selbst sowie verschiedene Anwendungsmöglichkeiten vorgestellt.

2.2 Die elektronische Struktur von Organik-Metall- und Organik-Organik-Grenzflächenⁱ

Die Weiterentwicklung organisch-elektronischer Bauteile wie z.B. organische Leuchtdioden (OLEDs), organische Solarzellen (OPV) oder organische Feldeffekttransistoren (OFETs) setzt das Verständnis der elektronischen Struktur von Grenzflächen zwischen organischen Molekülen und Metallen (M/O) und zwischen organischen Molekülen (O/O) selbst voraus, da die für die Funktionsweise der Bauteile relevanten Prozesse (z.B. Excitonentrennung und Ladungsträgerrekombination) zumeist an Grenzflächen zwischen verschiedenen Materialien stattfinden.¹ Weiterhin können durch das Verständnis der elektronischen Eigenschaften und deren Beeinflussung durch die Morphologie des Systems leistungsfähigere

ⁱDie Beschreibung der elektronischen Struktur von O/M- und O/O-Grenzflächen orientiert sich im Wesentlichen an Ref. 1.

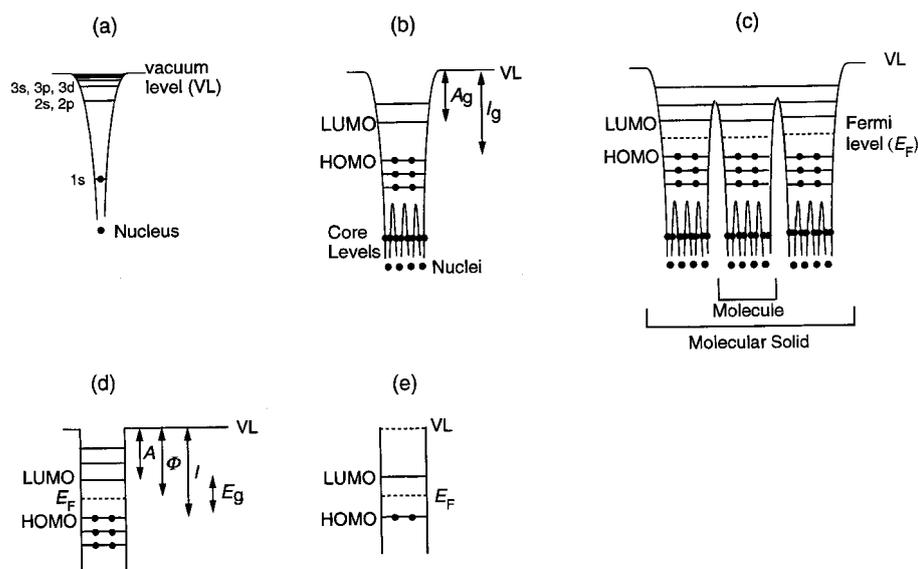


Abbildung 2.1: Elektronische Struktur des H-Atoms (a), eines Moleküls (b), eines organischen Festkörpers (c-e). I_g und A_g entsprechen der Gasphasenionisierungsenergie und -elektronenaffinität. A und I sind die entsprechenden Festkörperwerte, die sich wegen der Polarisationsenergie P_+ und P_- von den Gasphasenenergien unterscheiden. E_g ist die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO des organischen Moleküls im Festkörper. Die Abbildung wurde Ref. 1 entnommen. © 1999 WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

organisch-elektronischer Bauteile mit wohldefinierten Eigenschaften konzipiert und gebaut werden.

In diesem Abschnitt sollen Modelle zur theoretischen Beschreibung der elektronischen Wechselwirkung an M/O- und O/O-Grenzflächen vorgestellt werden. Es wird auf das Konzept der „Verschiebung des Vakuumniveaus“ (*Vacuum Level Shift*, VLS) und auf die Bandverbiegung im organischen Festkörper eingegangen werden. Hierzu sei angemerkt, dass diese zumeist auf Modellen für anorganische Halbleiter basieren und entsprechend modifiziert auf organische Halbleiter angewendet werden. Aufgrund der großen Elektron-Phonon-Kopplung und der Tatsache, dass die Moleküle in einem organischen Kristall hauptsächlich durch schwache Van-der-Waals- und Dispersionswechselwirkungen¹ miteinander interagieren, ist die Ausbildung von Bandstrukturen stark gehindert,²⁷ so dass hier keine Delokalisierung der molekularen Grenzorbitale über den gesamten Festkörper stattfindet und die entsprechenden Banddispersionen vergleichsweise klein sind (< 0.1 eV).^{28,29}

2.2.1 Die elektronische Struktur organischer Festkörper

Zum Verständnis der elektronischen Struktur organischer Festkörper ist es sinnvoll, mit der elektronischen Struktur eines H-Atoms (Abb. 2.1a) zu beginnen: Hier ist die Energie eines Elektrons in den verschiedenen elektronischen Zuständen (1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, usw.) im Coulomb-Feld des Kerns aufgetragen. Das Energieniveau, ab dem das Elektron als frei anzusehen ist, wird als Vakuumniveau (*Vacuum Level*, VL) bezeichnet. Abb. 2.1b zeigt die elektronische Struktur eines Moleküls in der Gasphase: Während die kernnahen Elektronen

¹Jedenfalls unter der Voraussetzung, dass die Moleküle keine Dipolmomente tragen. Dies ist für alle in dieser Arbeit untersuchten Moleküle – außer ID583 – der Fall.

an den entsprechenden Atomen lokalisiert sind, findet eine Hybridisierung der atomaren Valenzorbitale statt und es bilden sich über das Molekül delokalisierte Zustände (sog. Molekülorbitale). I_g und A_g bezeichnen die Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität des Moleküls in der Gasphase. Im Rahmen des Koopmansschen Theorems entsprechen diese den Energien von HOMO und LUMO.³⁰

Bilden die Moleküle einen geordneten organischen Festkörper (z.B. Kristall), so lässt sich die elektronische Struktur wie in Abb. 2.1c dargestellt beschreiben. Bedingt durch die geringe Wechselwirkung ist die Dispersion der Bänder sehr klein und Valenz- und Leitungsband bleiben üblicherweise auf den entsprechenden Molekülen lokalisiert. Dies gilt noch strenger im Falle amorpher organischer Festkörper, da die Ausbildung einer elektronischen Bandstruktur durch die hohe elektronische Unordnung, welche durch die amorphe Struktur bedingt ist, verhindert wird.³¹ Abb. 2.1d und 2.1e sind Vereinfachungen von 2.1c, in denen die elektronischen Niveaus der Nachbarmoleküle und alle Zustände außer HOMO und LUMO aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen wurden. Daneben ist in Abb. 2.1c-e das Fermi-Niveau des organischen Festkörpers angegeben. Trotz der großen Bandlücke gilt die Fermi-Dirac-Statistik^{32,33} auch für organische Festkörper und im Unterschied zu Metallen ist das Auslaufen des Fermi-Sees bei endlichen Temperaturen hier nur sehr schwach ausgeprägt. Bei einer hinreichend großen optischen Bandlücke befindet sich das Fermi-Niveau E_F in der Mitte zwischen HOMO und LUMO des organischen Moleküls.³⁴

Die Ionisierungsenergien (I_g und I) und die Elektronenaffinitäten (A_g und A) in der Gasphase (g) und im Festkörper unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen Stabilisierung des Radikalkations und -anions in beiden Phasen. Die entsprechenden Festkörper-Stabilisierungsenergien P_+ und P_- führen zu einer geringeren (höheren) Ionisierungsenergie (Elektronenaffinität) im kondensierten System. P_+ und P_- können beispielsweise anhand eines polarisierbaren Kraftfeldmodells, QM/MM-Simulationen oder durch semiempirische QM-Methoden berechnet werden.²¹⁻²⁴ Typische Werte für P_+ und P_- in Polyacenen betragen $\sim 0.5 - 1.0$ eV.²¹⁻²⁴ Die Austrittsarbeit Φ des organischen Festkörpers ist definiert als Differenz zwischen Fermi-Niveau und VL. Auf die experimentelle Bestimmung von $A_{(g)}$, $I_{(g)}$ und Φ durch UPS (ultraviolette Photoelektronenspektroskopie) oder IPES (Inverse Photoelektronenspektroskopie) wird weiter unten eingegangen werden.

2.2.2 Definition des Vakuumniveaus (VL)

Es können zwei verschiedene Vakuumniveaus $VL(\infty)$ und $VL(s)$ unterschieden werden (s. Abb. 2.2). $VL(\infty)$ bezeichnet das Referenz-Niveau eines freien Elektrons im Vakuum. $VL(s)$ bezeichnet das Energieniveau, in dem sich ein Elektron befindet, welches knapp außerhalb eines Festkörpers zu liegen kommt.^{35,36} Abb. 2.2a zeigt $VL(\infty)$ und $VL(s)$ für ein Metall. Da die Elektronendichte des Metalls über die positiv geladenen Atomrümpfe hinausragt, steigt die potenzielle Energie eines Testelektrons, welches aus dem Festkörper an die Oberfläche bewegt wird, an. Unter der Annahme, dass die Oberfläche im Vergleich zum Abstand x des Elektrons von der Oberfläche sehr groß ist, kann diese als Dipolschicht unendlicher Ausdehnung betrachtet werden und der entsprechende Potenzialverlauf als Funktion von x ist in Abb. 2.2c dargestellt.³⁷ Mit steigender Entfernung x von der Oberfläche nimmt der Einfluss der Elektronendichte mit x^{-2} ab und das elektrostatische Potenzial konvergiert langsam zu seinem Vakuum-Wert $VL(\infty)$.³⁷ Es sei zusätzlich darauf hingewiesen, dass $VL(s)$ für verschiedene Oberflächen des gleichen Materials unterschiedlich sein kann. Beispielsweise betragen die Werte für $VL(s)$ an verschiedenen Wolfram-Oberflächen 4.63 (100), 5.25 (110) und 4.47 (111) eV.³⁸ Dies kann durch die unterschiedliche Ausdeh-

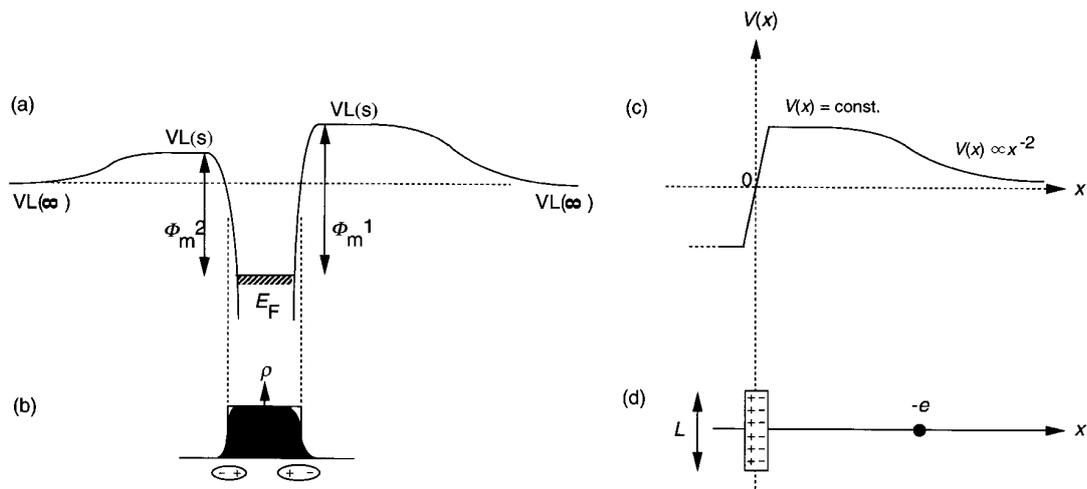


Abbildung 2.2: Elektrostatistisches Potenzial eines Test-Elektrons inner- und außerhalb eines Metalls mit zwei verschiedenen Oberflächen. Φ_m^1 und Φ_m^2 bezeichnen die Austrittsarbeiten der beiden Metalloberflächen. Approximiert man die Metalloberfläche als Doppelschicht unendlicher Ausdehnung (d), so kann das Oberflächenpotenzial analytisch bestimmt werden (c). Die Abbildung wurde Ref. 1 entnommen. © 1999 WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

nung der Elektronendichte über die positiven Atomrümpfe hinaus erklärt werden, welche wiederum aus der Anordnung der W-Atome an den verschiedenen Oberflächen resultiert.

2.2.3 Elektronische Struktur der Grenzfläche

Eine M/O- oder O/O-Grenzfläche kann durch Abscheidung organischer Moleküle aus der Gasphase (sog. Vakuumdeposition) auf ein Metall- oder organisches Substrat hergestellt werden. Alternativ dazu kann versucht werden, zwei organische Kristalle durch Druck zusammenzubringen, so dass die beiden Kristalle aufeinander haften bleiben.³⁹ Durch die Wechselwirkung der beiden Spezies an der Grenzflächeⁱ kann es zu einer Verschiebung der Energieniveaus kommen, so dass die Grenzflächenenergieniveaus von denen der isolierten Systeme abweichen können. Abb. 2.3 illustriert dies am Beispiel einer M/O-Grenzfläche:ⁱⁱ Sind Metall und organischer Festkörper weit voneinander entfernt (Abb. 2.3a), so ist deren gemeinsames Vakuumniveau $VL(\infty)$. Kontaktiert man die beiden Materialien, so gelangt der organische Festkörper in den Bereich des negativen Oberflächenpotenzials des Metalls (vgl. Abb. 2.2) und die elektronischen Zustände des organischen Festkörpers werden unter der Voraussetzung, dass keine Ladungsumverteilung stattfindet, angehoben (Abb. 2.3b). Hier ist deren gemeinsames Vakuumniveau $VL(s)$ und dieser Grenzfall wird als Schottky-Mott-Limit bezeichnet.^{40,41} Es sei noch darauf hingewiesen, dass das Grenzflächen-Vakuumniveau ein hypothetisches Konzept darstellt, da ja an der nunmehr vorhandenen M/O-Grenzfläche kein Vakuumbereich mehr anzutreffen ist. Abb. 2.3b kann durch das in Abb. 2.3c dargestellte Energieniveaudiagramm ersetzt werden.

ⁱBeispielsweise partieller oder ganzzahliger Ladungstransfer, Polarisation, Induktion von Spiegelladungen, Ausbildung von chemischen Bindungen, Ausbildung von sog. *gap states*, Kompression der Elektronendichte des Metalls (sog. *pillow effect*), siehe hierzu Abschnitt 2.2.4.

ⁱⁱDie hier vorgestellten Betrachtungen können mit den entsprechenden Modifikationen auch auf O/O-Grenzflächen angewendet werden.

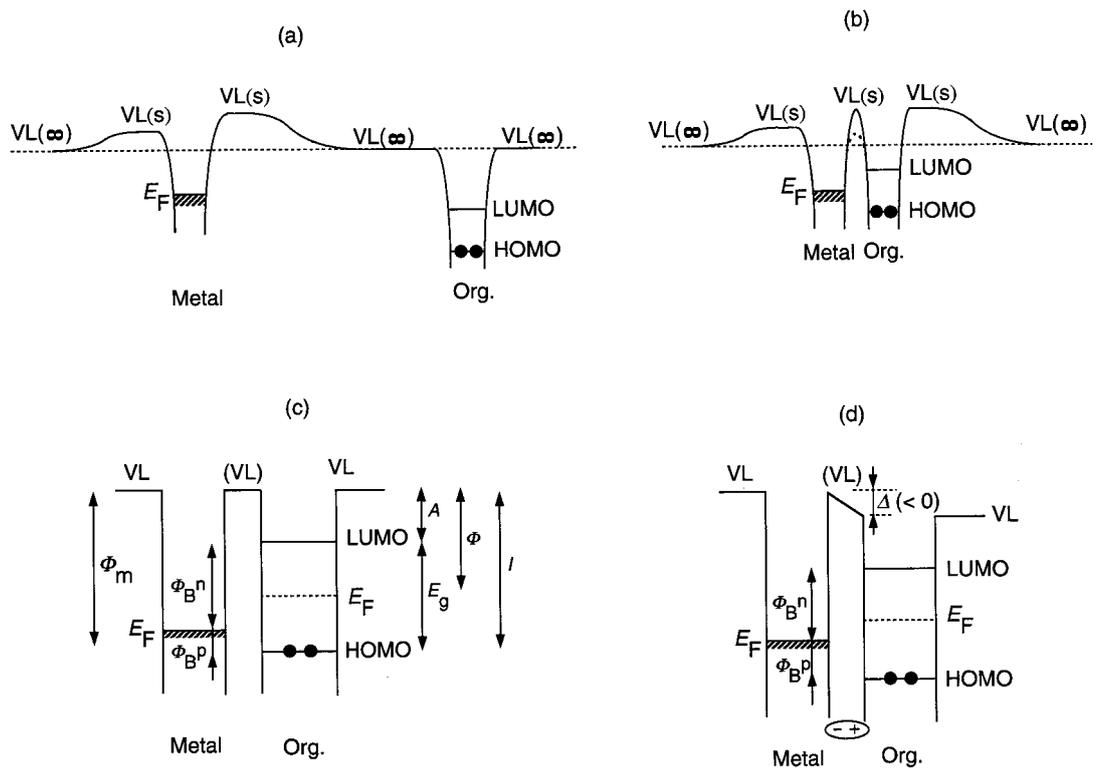


Abbildung 2.3: a) Elektronische Struktur eines Metalls und eines organischen Festkörpers in unendlichem Abstand mit dem gemeinsamen $VL(\infty)$. b) Nach der Kontaktierung werden die Niveaus des organischen Adsorbats verschoben, da sie nun im Bereich des Metall-Oberflächen-Potenzials liegen. Hier haben beide Spezies das gemeinsame $VL(s)$. c, d) Schematische Darstellung des M/O-Energiediagramms ohne (c) bzw. mit (d) einem Grenzflächendipol Δ . Durch die negative Polarisierung der rechten Seite wird $VL(s)$ vom Metall zum org. Festkörper abgesenkt.

Die Abbildung wurde Ref. 1 entnommen. © 1999 WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Kommt es aus den oben genannten Gründen zur Ausbildung eines zusätzlichen Grenzflächendipols, so gilt nunmehr Abb. 2.3d, wobei hier angenommen wird, dass dieser vom Metall (negative Polarisierung) zum organischen Festkörper (positive Polarisierung) zeigt. Eine Verschiebung in entgegengesetzter Richtung ist je nach Lage der Molekülniveaus zum Fermi-Niveau des Metalls auch möglich. Aufgrund der negativen (positiven) Polarisierung des Metalls (organischen Festkörpers) wird eine Testladung in der Nähe des Metalls (organischen Festkörpers) destabilisiert (stabilisiert), was zu einer Absenkung des $VL(s)$ vom Metall zum organischen Festkörper führt, wobei der VLS (Verschiebung des VL) ein negatives Vorzeichen trägt, da dieser immer in Depositionsrichtung (hier $M \rightarrow O$) angegeben wird. Somit kann anhand des Betrags des VLS auf die Größe der Grenzflächenpolarisation und anhand des Vorzeichens auf deren Ausrichtung geschlossen werden. Nimmt die Dicke der organischen Schicht zu, so kann die Bandverbiegung im organischen Festkörper nicht mehr vernachlässigt werden: Betrachtet man die beiden Fermi-Niveaus E_F von Metall und organischem Festkörper, so stellt man fest, dass das Fermi-Niveau des organischen Festkörpers (in dem hier gewählten Beispiel) über dem des Metalls liegt, so dass bei einer hinreichend großen Konzentration von freien Ladungsträgern im organischen Festkörper ein Ladungs-

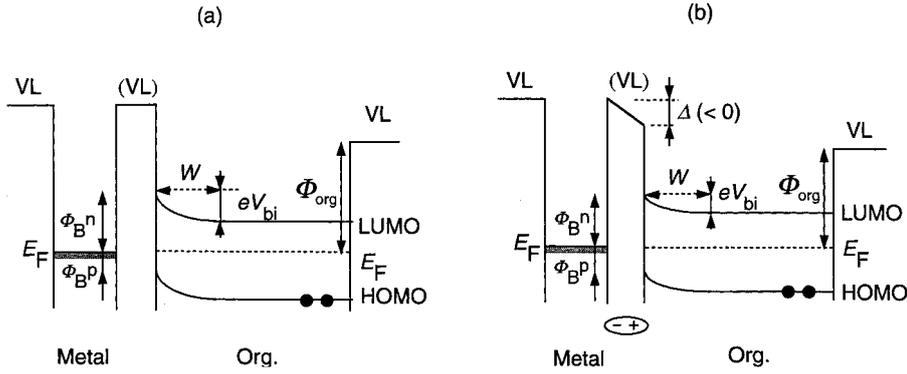


Abbildung 2.4: Bandverbiegung an der M/O-Grenzfläche durch Ladungsverschiebung ohne (a) und mit (b) Grenzflächendipol Δ . Durch den Grenzflächendipol werden die Loch- und Elektronen-Injektionsbarrieren vom Metall in den org. Festkörper verschoben. Die Abbildung wurde Ref. 1 entnommen. © 1999 WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

transfer hin zum Metall stattfindet.¹ Dadurch wird das Metall negativ geladen und dessen Fermi-Niveau steigt. Im Gegensatz dazu wird die organische Schicht positiv geladen. Stehen genügend freie Ladungsträger zur Verfügung, so findet der Ladungstransfer bis zur Angleichung der Fermi-Niveaus statt (s. Abb. 2.4). Durch die negative (positive) Ladung des Metalls (org. Festkörpers) wird eine Testladung auf dem Metall (org. Festkörper) destabilisiert (stabilisiert), so dass das Valenz- und Leitungsband des organischen Festkörpers gemäß Abb. 2.4 angehoben werden. Die aus der Ladungsverschiebung resultierende Potentialdifferenz V_{bi} nennt man Diffusionsspannung (*build in potential*).^{28,42} Dabei ist die Dicke W der Diffusionsschicht abhängig von der Mobilität der Elektronen im organischen Festkörper.⁴² Es sei darauf hingewiesen, dass in hochreinen organischen Materialien im Allgemeinen keine ausreichend hohe Konzentration frei beweglicher Ladungsträger zur Verfügung steht, so dass hier die in Abb. 2.3c und e dargestellten Flachband-Bedingungen zutreffen.^{43–45} Somit kann die elektronische Struktur von M/O- oder O/O-Grenzflächen für dünne Schichten unter der Annahme von Flachband-Bedingungen studiert und charakterisiert werden.¹

Aus der relativen Lage von E_F (Metall) und dem Valenz- und Leitungsband kann die Barrierenhöhe für die Injektion von Elektronen Φ_B^n und Löchern Φ_B^p im Schottky-Mott-Grenzfall^{40,41} ermittelt werden:

$$\Phi_B^p = I - \phi_m \quad (2.12)$$

$$\Phi_B^n = \phi_m - A = E_g - \Phi_B^p \quad (2.13)$$

Ist ein Grenzflächendipol Δ vorhanden, so gilt stattdessen

$$\Phi_B^p = I - \phi_m - \Delta \quad (2.14)$$

$$\Phi_B^n = \phi_m - A + \Delta = E_g - \Phi_B^p. \quad (2.15)$$

D.h., dass die Injektionsbarrieren für Löcher und Elektronen durch das Vorhandensein eines Grenzflächendipols modifiziert werden. Die Höhe der entsprechenden Barrieren ist

¹Eine hinreichend große Konzentration freier Ladungsträger kann beispielsweise durch chemische Dotierung (gewollt oder durch Verunreinigungen wie Sauerstoff oder Zersetzungsprodukte, welche während des Aufdampfens entstanden sind) erzeugt werden.

beispielsweise für M/O-Kontakte in OPV-Zellen oder OLEDs von entscheidender Bedeutung, da in beiden Fällen Ladungsträger aus dem Bauteil entnommen oder in das Bauteil injiziert werden müssen.⁴⁶ Erst wenn die Oberflächendipole an der M/O-Grenzfläche berücksichtigt werden, kann ein Metallkontakt (und eventuelle Oberflächenbehandlungen, welche die Austrittsarbeit der Metalle weiter verändern können) für das entsprechende Loch- oder Elektronenleitermaterial gewählt werden, um eine möglichst effiziente Injektion oder Entnahme von Ladungsträgern zu erreichen.

2.2.4 Verschiedene Ursachen für einen VLS

Wie oben kurz erwähnt, kann ein VLS durch verschiedene Effekte ausgelöst werden: i) Transfer ganzzahliger Ladungen vom Donor zum Akzeptor: Hier werden durch die Übertragung von Ladung über die Grenzfläche hinweg Radikalkationen und -anionen auf beiden Seiten der Grenzfläche gebildet. Dies ist dann der Fall, wenn die Energie des Ladungstransferzustands (CT-Zustand) kleiner ist als die Summe von Ionisierungsenergie des Donors und Elektronenaffinität des Akzeptors. Als Beispiele hierfür sind Au/TCNQ⁴⁷ (Transfer eines Elektrons zu TCNQ) oder Au/NPD⁴⁸ (Transfer eines Elektrons zu Gold) oder der TTF-TCNQ-Kokristall⁴⁹⁻⁵¹ anzuführen, so dass als allgemeine Faustregel gilt, dass ganzzahliger Ladungstransfer vor allem dann wahrscheinlich ist, wenn starke Donoren und Akzeptoren aufeinander treffen.¹ ii) Induktion von Spiegelladungen: Hier wird durch die Fluktuation der Elektronendichte des Adsorbats eine Spiegelladung im Metall induziert, welche wiederum die Elektronendichte des Adsorbats polarisiert. Ein Beispiel hierfür ist Xenon auf Gold, wo eine positive Spiegelladung auf Au erzeugt wird, welche wiederum die Xe-Atome so polarisiert, dass ein negativer VLS zu beobachten ist.^{52,53} iii) *Pillow* Effekt: Hier wird die Elektronendichte des Metalls durch die Elektronendichte des Adsorbats in die Metalloberfläche zurückgedrängt (Pauli-Repulsion), was zu einer Abnahme der negativen Ladung an der Oberfläche und damit zur Senkung des VL führt.⁵⁴ iv) Chemische Bindung: Hier gehen Substrat und Adsorbat eine chemische Bildung ein. Ein Beispiel hierfür sind CO auf Edelmetalloberflächen⁵⁵ oder thiolbasierte selbstassozierte Monolagen (SAMs) auf Ag oder Au, wo wegen der hohen Thiophilie eine chemische Bindung zwischen Ag/Au und der Thiolfunktionalität beobachtet wird.⁵⁶ v) Ausbildung von Grenzflächenzuständen: Hier entstehen durch die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat zusätzliche Zustände in der Nähe des Fermi-Niveaus, welche Elektronendichte aufnehmen können (sog. IDIS-Modell).⁵⁴ Als Beispiel hierfür seien metallinduzierte Zustände an Metall-Halbleiter-Grenzflächen angeführt, welche aus der Hybridisierung der Metall-Wellenfunktion mit der des Halbleiters resultieren.⁵⁷⁻⁵⁹ vi) Permanente Dipole: Schließlich kann ein VLS durch die Deposition von Molekülen mit einem permanenten Dipolmoment induziert werden. Als Beispiel sei auf Kap. 6 hingewiesen, wo die Wechselwirkung zwischen C₆₀ und einem Merocyaninfarbstoff mit permanentem Dipolmoment untersucht werden wird.⁶⁰

Die Vielzahl der hier vorgestellten Ursachen für einen VLS zeigt, dass es mitunter nicht einfach sein kann, eine eindeutige Ursache zur Erklärung des im Experiment beobachteten VLS zu bestimmen. Obwohl aus den elektronischen (z.B. Elektronendonator oder -akzeptor) oder chemischen Eigenschaften (z.B. Thiole auf Gold) der Materialien bereits Rückschlüsse auf die Art der Wechselwirkung gezogen werden können, ist eine eindeutige Modell-Zuordnung allein auf Basis experimenteller Untersuchungen oft nicht möglich. Ergänzend zur experimentellen Charakterisierung sollte das System auch theoretisch untersucht werden, da hier der Einfluss der verschiedenen Faktoren (z.B. Orientierung der Moleküle, Polarisierbarkeiten, Unordnung, usw.) auf den VLS getrennt voneinander adressiert und klassifiziert werden kann. Die Entwicklung und Validierung von theoretischen

Methoden zur Berechnung des VLS von O/O-Grenzflächen stellt die Hauptfragestellung dieser Arbeit dar und der Leser sei hierzu auf die folgenden Kapitel verwiesen.

2.2.5 Experimentelle Bestimmung der Grenzflächen-Energieniveaus

Die elektronischen Zustände von M/O und O/O-Grenzflächen können beispielsweise durch UPS-, XPS- und IPES-Messungen charakterisiert werden. Während bei XPS und UPS besetzte Zustände (Kern- und Valenzbereich) untersucht werden, lassen sich die unbesetzten Zustände mittels IPES (Inverse Photoelektronenspektroskopie) charakterisieren. Die Austrittsarbeit kann durch die Raster-Kelvin-Mikroskopie ortsaufgelöst bestimmt werden. Üblicherweise werden diese Untersuchungsmethoden in Hochvakuumsystemen (Restdruck: 10^{-9} mbar) durchgeführt, um atmosphärische Oberflächenverunreinigungen zu verhindern.

UPS Das UPS-Experiment basiert auf dem photoelektrischen Effekt nach Einstein. Die Probe ist üblicherweise ein dünner Film. Diese wird mit Photonen mit einer Energie $h\nu$ im UV-Bereich beschossen und die kinetische Energie der emittierten Elektronen analysiert. Als Lichtquellen werden Gasentladungslampen (z.B. He-I: 21.2 eV oder He-II 40.8 eV) verwendet. Alternativ kann monochromatische Synchrotron-Strahlung eingesetzt werden. Diese hat den Vorteil, dass die Photonenenergie eine hohe Intensität hat und stufenlos variiert werden kann. Die Elektronen in den besetzten Zuständen werden durch das eingestrahlte Licht angeregt und können das Substrat verlassen, sofern die Energie des Zielzustands oberhalb von E_{vac}^m liegt (s. Abb. 2.5a). Es gilt für die kinetische Energie E_k :

$$E_k = h\nu - E_b \quad (2.16)$$

mit E_b als Elektronen-Bindungsenergie. Diese entspricht der Energie des Ausgangszustands der Anregung. Die Elektronen mit der größten Energie E_k^{max} (Metall) befanden sich am Fermi-Niveau des Metalls. Die Elektronen mit der geringsten kinetischen Energie (maximale Bindungsenergie) entsprechen den Elektronen, welche gerade noch über das VL angeregt werden konnten. Diese sog. Sekundärelektronen entstammen entweder dem Energieniveau $E_{\text{vac}}^m - h\nu$ oder höheren Energieniveaus, wobei letztere einen Teil ihrer kinetischen Energie durch inelastische Streuprozesse verloren haben. Für die Austrittsarbeit des Metalls Φ_m gilt

$$\Phi_m = h\nu - E_k^{\text{max}}(\text{Metall}). \quad (2.17)$$

Scheidet man einen dünnen organischen Film auf dem Metall ab, gilt das in Abb. 2.3c oder d dargestellte Energiediagramm. Bedingt durch die starke Streuung der Elektronen an den Atomrümpfen beträgt die Ausdringtiefe der Elektronen nur einige Nanometer, so dass im UPS-Experiment ausschließlich die elektronische Struktur der Oberfläche untersucht wird.⁶¹⁻⁶⁴ Mit steigender Dicke der organischen Schicht nimmt der Anteil der Metall-Elektronen am UPS-Spektrum ab und es lässt sich das UPS-Spektrum des Adsorbats beobachten (Abb. 2.5b). Hier entstammen die Elektronen mit der maximalen kinetischen Energie E_k^{max} (Org) dem Valenzband (oder HOMO) des organischen Festkörpers, so dass die Festkörper-Ionisierungsenergie mittels UPS bestimmt werden kann. Weiterhin zeigt die relative Verschiebung der Sekundärelektronenkante zwischen dem reinen Metall- und dem Adsorbat-Spektrum die Größe und Richtung des VLS Δ an. Der Unterschied der kinetischen Energie des reinen Metall- und Adsorbat-Spektrums entspricht der Loch-Injektionsbarriere Φ_B^p . In Abb. 2.5c sind die in den Abb. a und b dargestellten UPS-Spektren so dargestellt, dass die kinetische Energie der Elektronen nach rechts zunimmt. Dementsprechend lassen sich durch den Vergleich der rechten und linken Seite der Spektren ϵ_v^F (=Unterschied der beiden Fermi-Niveaus) und Δ ermitteln.

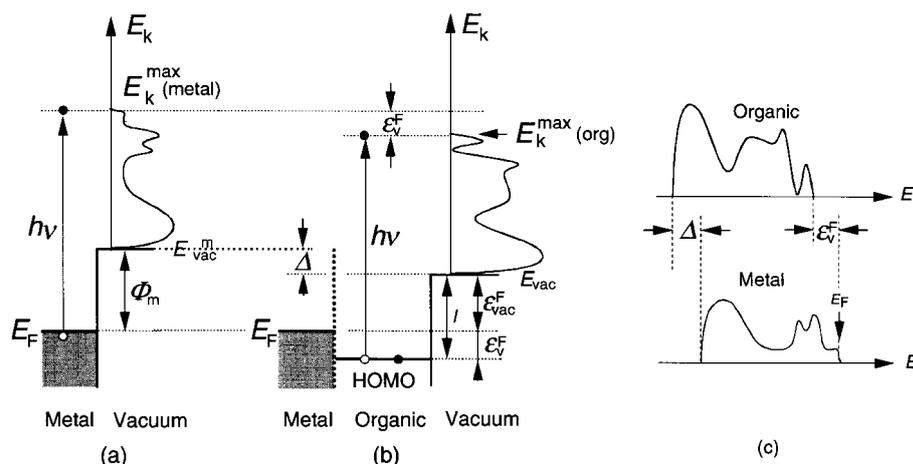


Abbildung 2.5: a) Funktionsweise des UPS-Experiments: Durch Bestrahlung werden Elektronen unterhalb des Fermi-Niveaus in höhere Zustände angeregt. Ist deren Energie größer als E_{vac}^m , so kann durch Messung der kinetischen Energien auf die besetzten Metall-Zustände geschlossen werden.

b) Scheidet man eine organische Schicht auf dem Metall ab, so verändert sich das UPS-Spektrum.

c) UPS-Spektren von Metall und Adsorbat in der üblichen Darstellung, in der die kinetische Energie der Elektronen nach rechts zunimmt. Die Verschiebung der Sekundärelektronenkante entspricht dem VLS.

Die Abbildung wurde Ref. 1 entnommen. © 1999 WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

XPS Im XPS-Experiment werden statt Photonen mit einer Energie $h\nu$ im UV-Bereich hochenergetische Röntgen-Photonen ($Al-K_{\alpha}$: 1486.6 eV oder $Mg-K_{\alpha}$: 1253.6 eV) zur Anregung verwendet. Dementsprechend werden hier keine Elektronen aus den Valenz-, sondern aus den Rumpfniveaus angeregt. Die Analyse der kinetischen Energie lässt Rückschlüsse auf das betreffende Element, dessen Oxidationszahl und Substituenten (Zahl und Art der Bindung) und auf den Zustand, aus dem das Elektron entstammt (z.B. 2p, 3d, ...) zu. Daneben lassen sich auch Spin-Bahn-Effekte nachweisen (z.B. spaltet das 2p-Niveau des Schwefels in zwei Signale mit dem Intensitätsverhältnis 3:1 auf). Weiterhin lassen sich auch hier Rückschlüsse auf die elektronische Umgebung des Moleküls (also die Polarisation der Umgebung) gewinnen. Beispielsweise sind kernnahe Elektronen, welche aus einer positiv polarisierten Umgebung stammen, auf Grund der elektrostatischen Anziehung schwerer zu ionisieren als Elektronen, welche sich in einer negativ polarisierten Umgebung befinden. Weiterhin lassen sich UPS- und XPS-Geräte leicht in ein gemeinsames UHV-System einbauen, sodass beide Untersuchungsmethoden oftmals gemeinsam zur Charakterisierung der elektronischen Oberflächenstruktur verwendet werden.

IPES Bei der inversen Photoelektronenspektroskopie (IPES) werden unbesetzte Zustände vermessen. Dabei wird die Probe mit Elektronen bestrahlt. Diese verlieren durch Streuung an den Atomrümpfen Energie und besetzen schließlich unbesetzte elektronische Zustände in den Molekülen der Probe. Schließlich erfolgt unter Emission eines Photons ein Übergang zu einem Zustand niedrigerer Energie und durch Auswertung der Photonen-Energie kann auf die Abfolge und Struktur der unbesetzten Zustände geschlossen werden.^{65–68} Jedoch muss beachtet werden, dass sich die Probe oftmals während der Bestrahlung zersetzt.³⁵ Deshalb wird in den meisten Fällen die Energie des LUMOs als Summe der HOMO-Energie

(aus UPS-Messungen) und der optische Bandlücke (UV/VIS-Messung) abgeschätzt. Dies liefert jedoch nur eine Abschätzung der Lage des LUMOs, da die Energie, welche zur Bildung eines freien Elektronen-Loch-Paares nötig ist, nicht mit der optischen Anregungsenergie identisch ist. Nur wenn die Coulomb-Energie des Excitons C gleich der Summe der Polarisationsenergien von Loch und Elektron $P_+ + P_-$ ist, sind optische und wahre Bandlücke identisch.¹

Raster-Kelvin-Mikroskopie Die Raster-Kelvin-Mikroskopie ist eine Variante der Rasterkraft-Mikroskopie. Hier wird das elektrostatische Potenzial zwischen der Oberfläche und einer leitfähigen AFM-Spitze gemessen und so die Austrittsarbeit bestimmt.⁶⁹ Genauer wird die Differenz der Austrittsarbeit zwischen Oberfläche und Spitze bestimmt, so dass das Spitzen-Potenzial vor der Messung anhand von UPS-Messungen kalibriert werden muss. Als Messgröße dient in der Raster-Kelvin-Mikroskopie die Kraft zwischen Spitze und Oberfläche, welches durch die beiden unterschiedlichen elektrostatischen Potentiale verursacht wird. Die AFM-Spitze ist sehr klein (idealerweise nur ein Atom), so dass das elektrostatische Oberflächenpotenzial im Gegensatz zum UPS-Experiment orts aufgelöst bestimmt werden kann.

2.3 Theoretische Beschreibung des Ladungstransfersⁱ

Der Mechanismus des Ladungstransfers und dessen theoretische Beschreibung in organischen Halbleitern ist stark von der strukturellen Ordnung des betreffenden Systems abhängig.⁷¹ Im Falle hochreiner organischer Kristalle lässt sich der Ladungstransfer bei niedrigen Temperaturen als Bandtransport beschreiben.⁷² Bei höheren Temperaturen, größerer struktureller Unordnung oder chemischen Verunreinigungen und geringerer elektronischer Kopplung zwischen den benachbarten Molekülen bricht der Bandtransport zusammen und es treten aufgrund der Elektron-Phonon-Kopplung lokalisierte Ladungsträger (Elektronen oder Löcher) auf, deren Transportmechanismus als thermisch aktivierter Transport zwischen lokalisierten Zuständen beschrieben werden kann. Typische Mobilitäten liegen zwischen 10^{-5} und $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.⁷³ Für die makroskopische Feld- und Temperaturabhängigkeit der Mobilität μ gilt:⁷³

$$\mu(T, E) \propto \exp\left(-\left[\frac{\Delta}{k_B T}\right]^n\right) \exp(\beta\sqrt{E}) \quad (2.18)$$

Hier entspricht Δ der Aktivierungsenergie des Ladungstransports, $k_B T$ der thermischen Energie und E dem elektrischen Feld. β ist eine numerische Konstante (sog. Poole-Frenkel-Steigung; typischerweise $10^{-3} (\text{cm}/\text{V})^{0.5}$)⁷⁴ und n beträgt in Abhängigkeit der zugrundeliegenden Transport-Theorie 1 (thermisch aktivierter Transport nach Arrhenius) oder 2 (*Gaussian Disorder Model*),³¹ wobei hier darauf hingewiesen sei, dass beide Transporttheorien eine gute Beschreibung der experimentell beobachteten Temperatur- und Feldabhängigkeit der Mobilität liefern.⁷³

Mikroskopisch lässt sich der Ladungstransfer als die Migration einer Ladung von einem Donor- zu einem Akzeptor-Molekül beschreiben:



ⁱDie folgende Darstellung der theoretischen Beschreibung des Ladungstransfers orientiert sich im Wesentlichen an Ref. 70, Kapitel 6.

Hierbei stellt D (A) das Donor-(Akzeptor-)Molekül dar. Der Komplex aus Donor- und Akzeptor-Molekül DA wird im Folgenden als Edukt-Zustand bezeichnet werden. D^+ (A^-) entspricht dem oxidierten Donor-Molekül (reduzierten Akzeptor-Molekül) und D^+A^- wird als Produkt-Zustand bezeichnet werden.¹ Die Rate des Ladungstransfers ist in ihrer allgemeinsten Form durch Fermis goldene Regel gegeben.⁷⁵ Ausgehend von einem Anfangszustand $|D\rangle$, welcher einer Störung V ausgesetzt ist, beschreibt diese die Wahrscheinlichkeit p des Übergangs vom Donor- zu einem Spektrum von Akzeptor-Zuständen:

$$p_{D \rightarrow A} = \frac{2\pi}{\hbar} |J|^2 \rho(E_A) \quad (2.20)$$

Hier ist $\rho(E_A)$ die Zustandsdichte der Akzeptor-Zustände. J ist das zum Donor-Akzeptor-Übergang gehörende Matrixelement des entsprechenden Störoperators \hat{V} . Fermis goldene Regel ist eine sehr allgemeine Formulierung der Ladungstransferrate. Diese lässt sich in Abhängigkeit der Stärke der elektronischen Kopplung J unter Verwendung verschiedener Näherungen hin zu expliziten Ausdrücken umformen, welche die Berechnung der Ladungstransferrate vom Donor zum Akzeptor erlauben. Im Falle einer starken Kopplung zwischen Donor und Akzeptor spricht man von adiabatischem Ladungstransfer. Hier ist die Zeit, die die elektronische Wellenfunktion benötigt, um vom Donor zum Akzeptor zu gelangen, sehr viel geringer als die Zeit, welche zum Übergang der Edukt- zur Produkt-Geometrie benötigt wird, so dass die elektronische Wellenfunktion über den gesamten Donor-Akzeptor-Komplex delokalisiert ist. Bei einer schwachen Donor-Akzeptor-Kopplung spricht man vom diabatischen (oder nicht-adiabatischen) Ladungstransfer. Hier sind die Edukt- und Produkt-Zustände lokalisiert und die diabatischen Zustände lassen sich gut durch die entsprechenden lokalisierten (nicht-wechselwirkenden) Molekülorbitale $|D\rangle$ und $|A\rangle$ darstellen. Der Hamilton-Operator \hat{H} , welcher den diabatischen Ladungstransfer beschreibt, lautet in seiner *tight-binding* Form:⁷⁰

$$\hat{H} = \hat{H}_D |D\rangle\langle D| + \hat{H}_A |A\rangle\langle A| + J_{DA} |D\rangle\langle A| + J_{AD} |A\rangle\langle D| \quad (2.21)$$

Marcus-Rate Im Folgenden sei angenommen, dass alle Schwingungen des Systems klassisch beschrieben werden können ($k_B T \gg \hbar \omega_i$) und dass die Potenzialkurven parabelförmig verlaufen. \hat{H}_D und \hat{H}_A entsprechen dann den Hamilton-Operatoren des harmonischen Oszillators und Gl. 2.21 lässt sich wie folgt vereinfachen:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= |D\rangle\langle D| \left\{ E_D + \frac{1}{2} \omega_q^2 (q - q_D)^2 \right\} \\ &+ |A\rangle\langle A| \left\{ E_A + \frac{1}{2} \omega_q^2 (q - q_A)^2 \right\} \\ &+ J (|D\rangle\langle A| + |A\rangle\langle D|) \end{aligned} \quad (2.22)$$

q ist die Reaktionskoordinate, welche den Übergang der Komplexgeometrie vom Edukt- zum Produkt-Zustand beschreibt (vgl. Abb. 2.6). Die Eigenfrequenz der entsprechenden Schwingung ist mit ω_q bezeichnet. Durch die klassische Beschreibung der Kernbewegungen reduziert sich die Beschreibung des Ladungstransfers auf ein Zwei-Niveau-System bestehend aus einem Donor- und einem Akzeptor-Niveau. Deren Lage ist aufgrund der Schwingung der Kerne zeitabhängig. Im Rahmen der Ergodentheorie kann die Zeitabhängigkeit

¹Es sei darauf hingewiesen, dass sich die Gleichgewichtsgeometrien von D/A und D^+/A^- aufgrund des unterschiedlichen elektrostatischen Potenzials unterscheiden können.

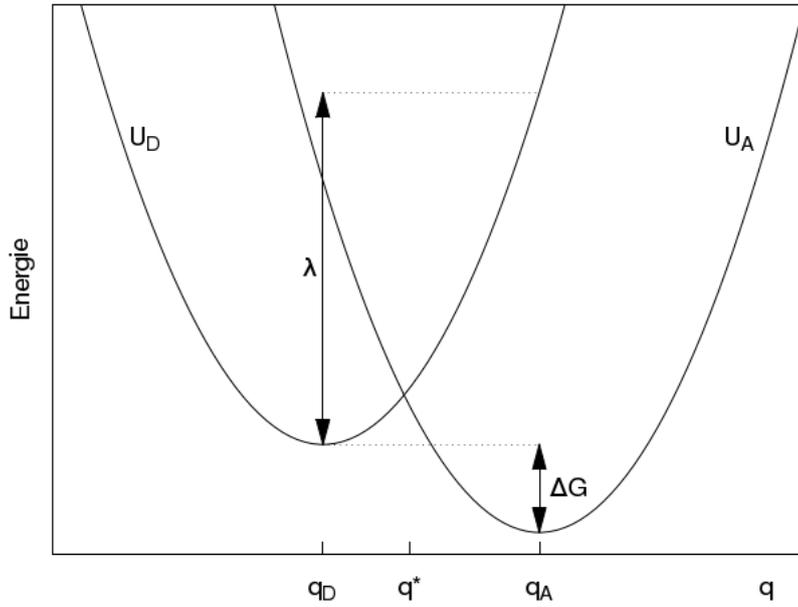


Abbildung 2.6: Darstellung der Potenzialhyperflächen des Donor-Akzeptor-Komplexes in der harmonischen Näherung. q entspricht der Reaktionskoordinate, welche die Veränderung von der Edukt- zur Produktzustandsgeometrie beschreibt. λ ist die (interne) Reorganisationsenergie und ΔG bezeichnet Differenz der freien Energien zwischen Edukt- und Produktzustand.

durch eine Ensemble-Mittlung über alle Mikrozustände des Systems ersetzt werden.^{70,76} Mit der Verteilungsfunktion

$$f(q) \propto \exp\left(\frac{-U_D(q)}{k_B T}\right), \quad (2.23)$$

wobei

$$U_D(q) = E_D + \frac{1}{2}\omega_q^2 (q - q_D)^2 \quad (2.24)$$

ist und Gl. 2.20 erhält man durch Integration über die Zustandsdichte (Gl. 2.20) folgenden Ausdruck für die Transferrate:

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |J|^2 \int dq f(q) \delta(U_D(q) - U_A(q)) \quad (2.25)$$

Setzt man Gl. 2.24 und die Verteilungsfunktion 2.23 in Gl. 2.25 ein und integriert über q , so erhält man:

$$k_{ET} = |J|^2 \sqrt{\frac{\pi}{\hbar^2 k_B T \lambda}} \exp\left(-\frac{(\Delta G - \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (2.26)$$

Dies entspricht der Hochtemperaturnäherung der Ladungstransferrate gemäß Marcus.⁷⁷ ΔG ist die Differenz der freien Energien zwischen Edukt- und Produkt-Zustand (vgl. Abb. 2.6), λ ist die Reorganisationsenergie des Systems. Gemäß Abb. 2.6 entspricht der Wert von λ formal der Energie, welche nötig ist, um die Edukt- in die Produkt-Geometrie zu überführen, ohne dass der Ladungstransfer stattfindet.

Quantenmechanische Erweiterung der Marcus-Rate Wie bereits erwähnt, gilt Gl. 2.26 unter der Voraussetzung, dass alle Schwingungsmoden klassisch behandelt werden können.

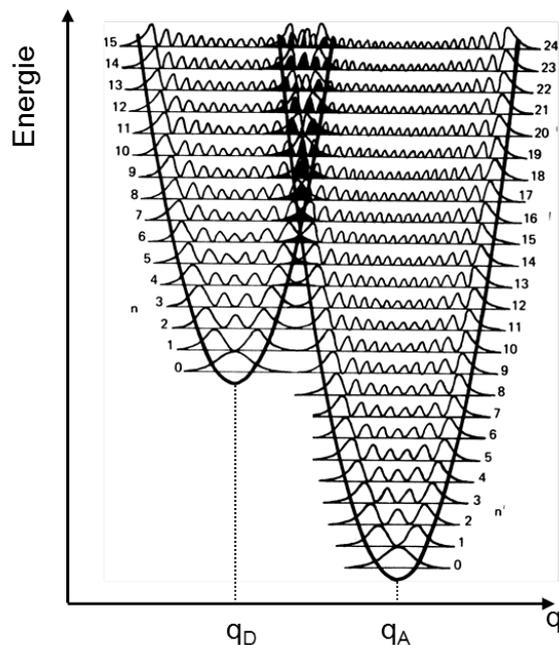


Abbildung 2.7: Beschreibung des Ladungstransfers im Rahmen der Marcus-Levitch-Jortner-Theorie, in der intramolekulare Hochfrequenzmoden explizit quantenmechanisch behandelt werden. Für den Edukt-(Produkt-)Zustand sind jeweils die untersten 15 (24) Schwingungsniveaus angegeben. Die (modifizierte) Abbildung wurde mit freundlicher Genehmigung aus Ref. 79 (Copyright (2012) American Chemical Society) entnommen.

Dies ist nicht der Fall, wenn die der Eigenfrequenz ω_q der Ladungstransfermode entsprechende Energie größer ist als die thermische Energie $k_B T$, so dass diese Mode quantenmechanisch beschrieben werden muss. Weiterhin sei angenommen, dass die Reorientierung der Solvensmoleküle, welche den DA-Komplex umgeben, weiterhin klassisch beschrieben werden kann. Die Lösung des gemischten klassisch-quantenmechanischen Problems führt zur Marcus-Levitch-Jortner-Erweiterung der Marcus-Theorie.⁷⁷⁻⁷⁹ Gl. 2.25 geht dann in

$$k_{\text{ET}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{n,n'} \int dq f(E_{D,n} + U_D(q)) |J_{D,n \leftrightarrow A,n'}|^2 \delta(E_{D,n'} + U_D(q) - E_{A,n} - U_A(q)) \quad (2.27)$$

über. n und n' entsprechen hier den möglichen Schwingungsniveaus des Edukt- und Produktzustands; $E_{D,n}$ und $E_{A,n'}$ sind die Energien der entsprechenden Niveaus. Es muss weiterhin beachtet werden, dass nun für jede mögliche Kombination eines Donor- mit einem Akzeptor-Niveau eine individuelle Kopplung berechnet werden muss. Gl. 2.27 zeigt, dass im gemischten klassisch-quantenmechanischen Problem die Gesamtrate des Ladungstransfers der Summe aller Einzelraten zwischen den verschiedenen Edukt- und Produktzuständen entspricht. Abb 2.7 verdeutlicht den Marcus-Levitch-Jortner-Ansatz: Durch die explizit quantenmechanische Behandlung der intramolekularen Hochfrequenzmoden ist die Gesamtrate die Summe aller Transferraten, von allen möglichen Edukt-Schwingungszuständen ($n = 0, 1, \dots, \infty$) hin zu allen möglichen Produkt-Schwingungszuständen ($n' = 0, 1, \dots, \infty$). Im dargestellten Beispiel ist die Überlappung (Franck-Condon-Faktor) zwischen $n = 0$ und $n' = 9$ maximal, sodass dieser Übergang den größten Beitrag zur Ladungstransferrate liefert.⁷⁹

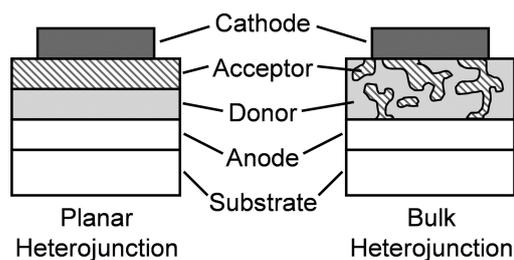


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau einer organischen photovoltaischen (OPV) Zelle in der *Planar Heterojunction* (links) und *Bulk Heterojunction* (rechts) Konfiguration. Die Abbildung wurde Ref. 80 entnommen. © American Chemical Society (2012).

Ein expliziter Ratenausdruck lässt sich durch folgende Vereinfachungen von Gl. 2.27 ermitteln: Da für die quantenmechanischen Moden $\hbar\omega_i \gg k_B T$ gilt, kann davon ausgegangen werden, dass nur der vibronische Grundzustand des Edukt-Zustands populiert ist ($n=0$). Nimmt man weiterhin an, dass die Reaktionskoordinate des Ladungstransfers durch eine einzige (effektive) Schwingungsmode ω_{intra} beschrieben werden kann, so erhält man mit $E_{A,n'} = E_A + \hbar\omega_{\text{intra}}(n' + \frac{1}{2})$ durch Integration über dq :

$$k_{\text{ET}} = \sqrt{\frac{\pi}{\hbar^2 k_B T \lambda}} |J|^2 \sum_{n'=0}^{\infty} \langle \chi_{D,0} | \chi_{A,n'} \rangle^2 \exp\left(\frac{-(\Delta G - \hbar\omega_{\text{intra}} n' - \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (2.28)$$

Im Gegensatz zur Marcus-Rate wird die Triebkraft ΔG um $\hbar\omega_{\text{intra}} n'$ reduziert. Es sei noch darauf hingewiesen, dass λ hier nur die Orientierung der Solvensmoleküle (klassische Mode) beschreibt, da die internen Schwingungsmoden durch Einführung der effektiven Mode quantenmechanisch berücksichtigt werden. $\langle \chi_{D,0} | \chi_{A,n'} \rangle^2$ ist der sog. Franck-Condon-Faktor, welcher die Überlappung der Schwingungswellenfunktionen von Edukt- und Produkt-Zustand beschreibt. Dieser kann durch folgenden Ausdruck approximiert werden:⁷⁰

$$\langle \chi_{D,0} | \chi_{A,n'} \rangle^2 = \frac{1}{n'!} \left(\frac{\lambda}{\hbar\omega_{\text{intra}}}\right)^2 \exp\left(\frac{-\lambda}{\hbar\omega_{\text{intra}}}\right) \quad (2.29)$$

2.4 Organische Solarzellen: Eine Übersichtⁱ

In den vergangenen 25 Jahren wurden sowohl in der akademischen als auch in der industriellen Forschung umfangreiche Untersuchungen an organischen photovoltaischen (OPV) Zellen durchgeführt. Bedingt durch ihre einzigartigen Eigenschaften (u. A. kostengünstige Herstellung, dünne und flexible Bauteile, hohe Variationsbreite der Eigenschaften durch eine Vielzahl verwendbarer Materialien, usw.) bieten sie – unter der Voraussetzung, dass die bisher erreichte Effizienz (Rekordwert: 10.7%, Stand April 2012)⁸² weiter gesteigert werden kann – das Potenzial zur Herstellung universell einsetzbarer Stromquellen.^{80,81,83–86} In diesem Kapitel soll eine Übersicht über den Aufbau, die Funktionsweise und die wichtigsten Kenngrößen von OPV-Zellen gegeben werden.

2.4.1 Aufbau von organischen photovoltaischen Zellen

OPV-Zellen sind aus mehreren Schichten übereinanderliegender organischer Halbleiter bestehende Systeme mit einer Gesamtdicke von ca. 200 nm.^{81,87} Abb. 2.8 zeigt einen typi-

ⁱDie Ausführungen orientieren sich im Wesentlichen an Ref. 80 und 81.

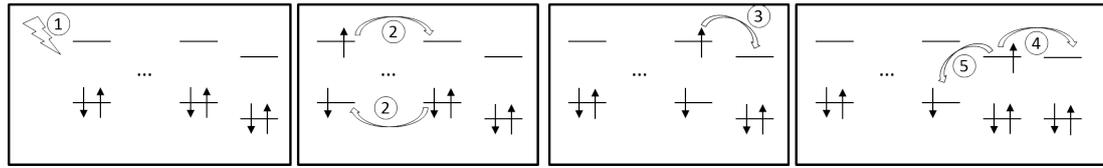


Abbildung 2.9: Funktionsweise einer organischen Solarzelle: 1. Absorption von Licht und Bildung des lokalen Excitons; 2. Transfer des Excitons zur Grenzfläche; 3. Übertragung eines Elektrons vom Donor zum Akzeptor und Bildung des CT-Excitons; 4. Migration des Ladungsträgers (hier: Elektron) von der Grenzfläche oder 5. Rekombination des CT-Excitons als Verlustkanal.

schen Aufbau: Auf ein Substrat (Glas oder Kunststoff) wird zuerst eine transparente Anode (z.B. Indium-Zinn-Oxid, ITO) aufgebracht. Anschließend folgen zwei organische Halbleitermaterialien (Donor und Akzeptor). Diese zeichnen sich durch eine niedrige Ionisierungsenergie (Donor) bzw. eine hohe Elektronenaffinität (Akzeptor) aus. Typischerweise hat das Donor-Material einen hohen Extinktionskoeffizienten im sichtbaren Spektralbereich, so dass der Farbstoff sichtbares Licht absorbieren kann. Schließlich folgt eine Kathode (meist nicht transparent, z.B. Gold, Silber, Al). Daneben können zwischen Kathode und Akzeptor-Schicht und/oder Anode und Donor-Schicht weitere funktionale Schichten zur Effizienzverbesserung eingefügt werden.

Grundsätzlich wird zwischen zwei verschiedenen Bauweisen unterschieden: *Planar Heterojunction* (PHJ-) ⁸⁸ oder *Bulk Heterojunction* (BHJ-) ⁸⁹ Aufbau (s. Abb. 2.8). Im ersten Fall ist die Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor scharf und wohldefiniert. Diese Grenzflächenmorphologie kann beispielsweise durch die sequenzielle Abscheidung von Donor und Akzeptor erreicht werden. Im zweiten Fall bilden Donor- und Akzeptor-Materialien eine gemischte Schicht. Diese ist durch fingerartig ineinanderlaufende Donor- und Akzeptordomänen charakterisiert und hat den Vorteil, dass die Donor-Akzeptor-Kontaktfläche im Vergleich zum PHJ-Aufbau stark erhöht ist, was wiederum die Wahrscheinlichkeit der Excitonendissoziation (s.u.) erhöht. Der BHJ-Aufbau kann beispielsweise durch gleichzeitiges Aufdampfen beider Materialien erreicht werden. Jedoch muss darauf geachtet werden, dass beide Materialien eine Tendenz zur Phasenseparation aufweisen, da sich ansonsten keine durchgängigen Pfade, auf denen die Löcher im Donor- und die Elektronen im Akzeptor-Material zu den entsprechenden Elektroden gelangen können. Die Phasenseparation kann auch nach dem Aufdampfen durch Erhitzen des Bauteils über den Glaspunkt der beiden Materialien erreicht werden. ⁹⁰

2.4.2 Funktionsweise von OPV-Zellen

Die Funktionsweise von OPV-Zellen ist schematisch in Abb. 2.9 dargestellt: ⁸³ 1) Bildung eines lokal angeregten Zustands (sog. Exciton) durch Absorption von Licht, 2) Diffusion des Excitons zur Donor-Akzeptor-Grenzfläche, 3) Ladungsübertragung vom Donor zum Akzeptor (Dissoziation des lokalen Excitons und Bildung des Ladungstransfer-Excitons [CT-Exciton]), 4) Dissoziation des CT-Excitons und Migration der gebildeten Ladungsträger (Elektronen und Löcher) zu den entsprechenden Elektroden

Im Folgenden sollen die Prozesse 1-5 genauer analysiert werden: ① Die Moleküle des Donor-Materials absorbieren das eingestrahlte Sonnenlicht und es wird ein lokal ange-

regter Zustand (sog. Exciton) erzeugt.ⁱ Bedingt durch die großen Extinktionskoeffizienten der verwendeten organischen Farbstoffmoleküle absorbieren diese effizient das eingestrahlte Licht, so dass bereits für sehr dünne Schichten (50-200 nm) eine hohe Excitonenkonzentration erreicht werden kann. Jedoch muss beachtet werden, dass das Absorptionsspektrum des Farbstoffs mit dem des Sonnenlichts überlappt. Formal lässt sich die Bildung des lokalen Excitons durch einen HOMO-LUMO-Übergang im Donormolekül beschreiben. Bedingt durch die starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung in organischen π -Systemen relaxiert das System nach der Absorption in die entsprechende Gleichgewichtsgeometrie. Die energetische Absenkung des Excitons stellt (speziell für Infrarot-Solarzellen) einen hohen Spannungsverlust dar.^{91,92}

Um freie Ladungsträger erzeugen zu können, muss das Exciton zur Donor-Akzeptor-Grenzfläche wandern, wo es dissoziieren kann. Die Wanderung des Excitons (②) erfolgt zufällig und kann nicht durch ein elektrisches Feld gesteuert werden, da die Excitonen eine neutrale Spezies ohne Dipolmoment darstellen. Typische Excitonendiffusionslängen betragen zwischen 5 und 15 nm (PPV und P3HT)^{93,94} und können Rekordwerte von bis zu 70 nm (Pentacen-Kristall)⁹⁵ erreichen. Die begrenzte Lebensdauer (Mikro- oder Nanosekundenbereich)⁹¹ des Excitons und dessen endlicher Diffusionskoeffizient zeigen, dass die Donorschicht nicht beliebig dick sein darf, da das Exciton während seiner Lebensdauer die Donor-Akzeptor-Grenzfläche erreichen muss. Die Diffusion der Excitonen erfolgt mittels eines Dexter- oder Förster-Energietransfermechanismus.^{96,97} Förster-Transfer ist ein resonanter Energietransfer, der durch eine strahlungslose Dipol-Dipol-Kopplung vermittelt wird. Auf Grund der langreichweitigen Dipol-Dipol-Kopplung zeichnet er sich durch große (maximale) Transferdistanzen von bis zu 100 Å aus.⁹⁸ Der Dexter-Transfer ist ein Energietransfermechanismus, der auf dem simultanen Austausch zweier Elektronen zwischen Donor und Akzeptor beruht (vgl. ②). Der Austausch erfordert ein nichtverschwindendes Überlappungsintegral zwischen Donor- und Akzeptorwellenfunktion, was seine Reichweite stark begrenzt. Jedoch ist auf Grund des simultanen Austauschs zweier Elektronen sowohl der Singlet- als auch der Triplet-Energietransfer unter Erhaltung des Spins möglich.⁷⁰

Erreicht das Exciton die Donor-Akzeptor-Grenzfläche, so findet auf Grund der hohen Elektronenaffinität des Akzeptors die Übertragung eines Elektrons vom Donor zum Akzeptor statt und das Ladungstransfer-Exciton (CT-Exciton) wird gebildet (③).⁹⁹⁻¹⁰⁵ In Abhängigkeit der Energiedifferenz zwischen dem lokalen Exciton im S_1 -Zustand des Farbstoffs und dem Energieniveau des Akzeptors kann entweder ein direkter Ladungstransfer in das LUMO des Akzeptors oder ein Transfer in ein höheres Akzeptorniveau stattfinden. Im letzten Fall relaxiert das CT-Exciton durch interne Konversion in den niedrigsten CT-Zustand des bimolekularen Grenzflächenkomplexes. Dieser kann in erster Näherung so beschrieben werden, dass das Loch im HOMO des Donors und das Elektron im LUMO des Akzeptors lokalisiert ist. Auf Grund der Tatsache, dass die interne Konversion innerhalb eines Moleküls stattfindet, ist davon auszugehen, dass die entsprechenden Raten wesentlich höher sind als alle intermolekularen Ladungstransferraten. Somit ist die direkte Dissoziation eines heißen CT-Excitons¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ unwahrscheinlich, so dass die Dissoziation des CT-Excitons die Überwindung der Coulomb-Barriere zwischen dem Elektronen-Loch-Paar erforderlich macht.¹⁰⁹⁻¹¹¹ Der Ladungstransfer zwischen Donor und Akzeptor kann im Rahmen der Marcus-Theorie⁷⁷ (oder dessen Erweiterungen)^{78,79} beschrieben werden (vgl. Abschnitt 2.3). Im Gegensatz zu anorganischen siliziumbasierten Solarzellen ist die Bildung freier Ladungsträger kein spontaner Prozess und es findet auf Grund der ho-

ⁱIn den meisten OPV-Zellen werden Farbstoffmoleküle als Donor-Materialien verwendet. Als Akzeptoren werden oft C_{60} -Derivate verwendet. Diese haben einen geringeren Extinktionskoeffizienten im sichtbaren Spektrum, sodass die Bildung der Excitonen zumeist auf den Donor-Molekülen erfolgt.

hen Coulomb-Bindungsenergie keine spontane Dissoziation des Elektronen-Loch-Paares in freie Ladungsträger statt.⁹¹ Die hohe Coulomb-Bindungs-Energie im Falle organischer Solarzellen wird vor allem durch den Vergleich der Dielektrizitätskonstanten von Si (12) und organischen Materialien (2-4)¹⁰ deutlich: Bedingt durch die starke Schwächung der Coulomb-Wechselwirkung der beiden Ladungen in Silizium kann ein erzeugtes Elektron-Loch-Paar schnell in freie Ladungsträger dissoziieren.

Ist die Elektronen- und/oder Lochmobilität hinreichend hoch und die Bindungsenergie des CT-Excitons gering, so kann einer oder können beide Ladungsträger die Grenzfläche verlassen und hin zur Elektrode wandern (④). Dort werden die Ladungsträger der Zelle entnommen und können in einem externen Verbraucher elektrische Arbeit verrichten. Ist jedoch die CT-Bindungsenergie hoch bzw. die Elektronen- und Lochmobilität gering, so findet keine Dissoziation des CT-Excitons in freie Ladungsträger statt. Stattdessen rekombiniert das CT-Exciton, was einen Verlustkanal darstellt (⑤).^{112,113}

Die lokalen elektronischen Eigenschaften der Donor-Akzeptor-Grenzfläche (z.B. durch partiellen oder ganzzahligen Ladungstransfer oder Polarisation verursachte Grenzflächendipole) haben einen starken Einfluss auf die (De-)Stabilisierung des lokal angeregten und CT-Excitons. Dies gilt auch für die Zustandsdichte, in der sich die wandernden Ladungsträger nach der Dissoziation des CT-Excitons an der Grenzfläche bewegen. Die Analyse des Einflusses von Morphologie und elektronischen Eigenschaften der einzelnen Moleküle auf die Grenzflächeneigenschaften stellt die zentrale Fragestellung dieser Arbeit dar.

2.4.3 Kenngrößen organischer Solarzellen

Der Wirkungsgrad η , mit der die eingestrahnten Photonen in elektrischen Strom konvertiert werden, ist die wichtigste Kenngröße einer organischen Solarzelle. Die Barriere für die wirtschaftliche Anwendung der organischen Solarzellentechnik wird im Allgemeinen mit $\eta = 10\%$ angegeben.^{80,114} Der Wirkungsgrad ist definiert als das Verhältnis zwischen eingestrahelter Leistung P_{in} und der maximal generierten Leistung P_{max} :

$$\eta = \frac{P_{\text{max}}}{P_{\text{in}}} = \frac{|J_{\text{max}}|V_{\text{max}}}{I_{\text{Licht}}} \quad (2.30)$$

Hier sind J_{max} und V_{max} die Stromstärke bzw. Spannung am Punkt, an dem die Zelle die größte Leistung liefert (s. Abb. 2.10a). I_{Licht} ist die Leuchtstärke der Lichtquelle. Neben dem Wirkungsgrad sind die offene Klemmspannung V_{OC} und Kurzschlussstromstärke J_{SC} zur Charakterisierung einer organischen Solarzelle relevant (s. Abb. 2.10a). J_{SC} ist definiert als die Stromstärke, bei der der Spannungsabfall der Zelle null ist. V_{OC} entspricht der Spannung, die an das Bauteil angelegt werden muss, damit kein Strom mehr fließt. Dies kann am besten am Beispiel eines Banddiagramm eines Metall-Halbleiter-Metall-Kontakts (s. Abb. 2.10b) illustriert werden: Hier ist der Verlauf des Leitungs- und Valenzbands des organischen Halbleiters zwischen zwei Elektroden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten dargestellt. Kontaktiert man die beiden Elektroden, so fließen Ladungsträger von der Elektrode mit der kleineren Austrittsarbeit zur Elektrode mit der größeren Austrittsarbeit, so dass die erste Elektrode positiv, die zweite negativ geladen ist. Das daraus resultierende elektrische Feld verläuft linear im organischen Halbleiter (Abb. 2.10b, oben). Erzeugt man nun durch Bestrahlung freie Ladungsträger, so wandern diese wie in Abb. 2.10b dargestellt. Die unter Kurzschlussbedingungen fließende Stromdichte entspricht der Kurzschlussstromdichte J_{SC} . Legt man nun eine zusätzliche Spannung an, welche so groß ist, dass das intrinsische elektrische Feld kompensiert wird, fließt auch unter Bestrahlung kein Strom (Abb. 2.10b, unten). Die hierzu erforderliche Spannung wird als offene Klemmspannung

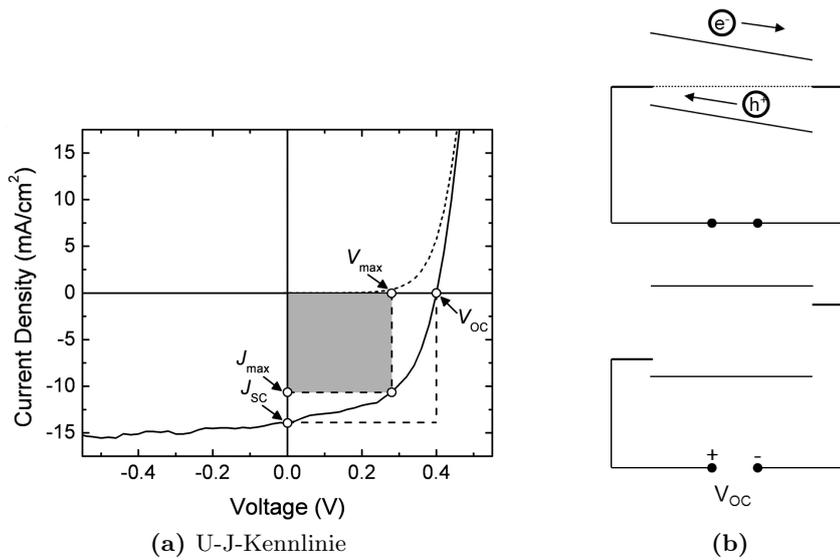


Abbildung 2.10: a) Typische Strom-Spannungs-Kennlinie (U-J) einer OPV-Zelle mit (durchgezogene Linie) und ohne (gestrichelte Linie) Bestrahlung des Bauteils. Es sind zusätzliche die Kenngrößen V_{OC} , J_{SC} , V_{max} und J_{max} sowie der Füllfaktor FF (graues Quadrat) definiert.

b) Schematische Darstellung des Verlaufs von Valenz- und Leitungsband eines Metall-Organik-Metall-Kontakts. Beide Metalle sind durch ihre Fermi-Niveaus dargestellt. Oben: Linearer Verlauf des elektrischen Potentials im organischen Halbleiter. Die Elektronen und Löcher wandern gemäß des Potenzialverlaufs zu den entsprechenden Elektroden. Unten: Durch die Spannung V_{OC} wird der Potenzialgradient aufgehoben und es fließt kein Strom. In beiden Fällen wurde die Bandverbiegung an den Halbleiter-Metall-Grenzflächen vernachlässigt. Die Abbildung wurde Ref. 80 entnommen. © American Chemical Society (2012).

V_{OC} bezeichnet. Obwohl an beiden Punkten keine Leistung geliefert wird, charakterisieren diese beiden Punkte die Solarzelle, da sie die maximale Stromstärke bzw. Spannung beschreiben, die ein Device liefern kann. Somit kann Gl. 2.30 umgeschrieben werden zu

$$\eta = FF \frac{|J_{SC}|V_{OC}}{I_{Licht}}, \quad (2.31)$$

wobei der Füllfaktor FF definiert ist als

$$FF = \frac{|J_{max}|V_{max}}{|J_{SC}|V_{OC}}. \quad (2.32)$$

FF gibt zudem die gemessenen Abweichung der U-J-Kennlinie von der eines idealen Halbleiters an, die dem gestrichelten Quadrat in Abb. 2.10a entsprechen würde. Wünschenswert für die praktische Anwendung ist neben möglichst hohen Werten für J_{SC} und V_{OC} ein Füllfaktor von 100%.⁸⁰

3 Methoden

3.1 Generierung der verwendeten Morphologien

3.1.1 Pentacen-C₆₀

Modelldimere Die in Abb. 4.1 dargestellten Pentacen-C₆₀-Dimere wurden wie folgt generiert: Nach der Geometrieoptimierung beider Monomere in der Gasphase (BP86/def2-TZVP)^{115–121} unter Berücksichtigung der Symmetrie (Pentacen: D_{2h} und C₆₀: I_h) wurden diese in den in Kap. 4 beschriebenen relativen Orientierungen unter Beibehaltung ihrer Gasphasengeometrien zusammengefügt. Es kamen die RI- (*Resolution of Identity*)^{122–125} und MARI-Näherungen (*Multipole-Accelerated-Resolution-of-Identity*)¹²⁶ zum Einsatz.

Idealisierte Grenzflächenmorphologien Die in Abb. 4.2 dargestellten Pentacen-C₆₀-Morphologien wurden Ref. 127 entnommen. Dort wurde folgender Ansatz zur Strukturgenerierung gewählt: Zunächst wurden verschiedene Oberflächen (Pentacen: 001 und 01-1; C₆₀: 001) aus den Kristallstrukturen erzeugt. Der optimale Abstand zwischen der Pentacen-¹²⁸ und der C₆₀-Teilmorphologie¹²⁹ wurde unter Verwendung des MM3-Kraftfeldes^{130–132} ermittelt. Hierzu wurde der Abstand der beiden Teilmorphologien solange verändert, bis ein Energieminimum erhalten wurde. Auf die Relaxation der einzelnen Pentacen- und C₆₀-Moleküle in den Teilmorphologien wurde verzichtet.

3.1.2 TTF-TCNQ

Eindimensionaler Hexamer-Stapel Der eindimensionale TTF-TCNQ-Stapel entspricht einer Erweiterung des in Ref. 133 verwendeten TTF-TCNQ-Dimers mit einem Abstand zwischen den π -Ebenen des TTF- und TCNQ-Moleküls von 3.5 Å. Die Verschiebung der beiden Moleküle entlang ihrer Langachse beträgt 3.0 Å. Dies entspricht der Situation, in der die elektronische Kopplung (HOMO_{TTF}-LUMO_{TCNQ}-Transferintegral) zwischen den beiden Molekülen maximal ist, so dass die größte Wechselwirkung zwischen TTF und TCNQ erwartet werden kann. Alle weiteren TTF- und TCNQ-Moleküle wurden entlang der z-Achse jeweils im Abstand von 3.5 Å zum nächsten Nachbarn in einer kofazialen Anordnung hinzugefügt.

Idealisierte dreidimensionale Grenzflächenmorphologie Diese stellt die Erweiterung des eindimensionalen Hexamer-Stapels parallel zur Grenzfläche dar, wobei er in x- und y-Richtung jeweils fünf Mal repliziert wurde. Zudem wurden zur Vergrößerung des Modells in z-Richtung vier weitere TTF- und TCNQ-Lagen im Abstand von jeweils 3.5 Å zur Nachbarlage entlang der z-Achse auf beiden Seiten hinzugefügt. Die Gitterparameter der Replikation betragen 11.5 Å in x- und 7.5 Å in y-Richtung. Dies entspricht einem minimalen Abstand entlang der x- und y-Achse von 3.1 Å zwischen den N-Atomen der benachbarten Stapel. Die Summe der van-der-Waals-Radien von Stickstoff beträgt ebenfalls 3.1 Å, so dass hier von keiner chemischen Bindung zwischen den Atomen der benachbarten Stapel gesprochen werden kann.

3.1.3 Sexithiophen-C₆₀

Die Dimer-Modellkomplexe wurden analog zu der für die Pentacen-Dimere beschriebenen Methode erzeugt. Die beiden amorphen Grenzflächenmorphologien wurden aus MD-Trajektorien extrahiert. Diese wurden von Gabriele D'Avino (Universität Bologna) erzeugt und mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.¹³⁴

3.1.4 ID583-C₆₀

Die Modellstrukturen (s. Abb 6.3c) wurden aus den Kristallstrukturen von C₆₀¹²⁹ und ID583⁶⁰ erstellt. Um die Vorzugsorientierung der Farbstoffmoleküle an der Grenzfläche vor und nach dem Tempern nachzustellen, wurde der ID583 Einkristall entlang der (-110) Netzebene (Verkipfung der Farbstoffmoleküle um 45°) bzw. der (01-1) Netzebene (aufrecht stehende Farbstoffmoleküle) geschnitten. Die C₆₀-Oberfläche wurde durch einen Schnitt entlang der (001)-Netzebene des C₆₀-Einkristalls erzeugt. Der Abstand der Oberflächen von Donor und Akzeptor wurde unter Benutzung des Dreiding-Kraftfeldes analog zu Pentacen-C₆₀ optimiert.¹³⁵ Alle anderen Freiheitsgrade (intermolekulare Relaxation, Translation und Rotation aller Moleküle) wurden festgehalten, so dass die auf diese Weise erhaltenen Grenzflächen eine idealisierte Situation darstellten.

3.2 Definition des QM/MM-Ansatzes

Zur Beschreibung der elektronischen Struktur der in dieser Arbeit untersuchten Systeme wurde ein quantenmechanischer und molekularmechanischer (QM/MM) Ansatz gewählt. Hierzu wurden die Eigenschaften ausgewählter Moleküle (meist Donor-Akzeptor-Dimere oder höhere Oligomere) auf QM-Niveau im Feld der sie umgebenden Moleküle, welche auf MM-Niveau behandelt wurden, berechnet. Dies hat den Vorteil, dass die Methoden zur Beschreibung des QM- und MM-Raums unabhängig voneinander variiert werden können, so dass eine sukzessive Berücksichtigung der relevanten Effekte erfolgen kann. Beispielsweise ist so die Berechnung der Grenzflächeneigenschaften für ein Dimer unter Verwendung korrelierter Methoden (z.B. CAS-MRCI) und der Berücksichtigung der elektronischen Polarisation der Umgebung möglich.

3.2.1 Methoden zu Beschreibung der QM-Region

Sofern nicht anders angegeben, wurden die Eigenschaften der QM-Region auf MP2-, DFT- oder CAS-MRCI-Niveau beschrieben. Als Funktionale kamen B3-LYP,^{117,118,120,136,137} BH-LYP,^{117,118,120,136,138} CAM-B3-LYP¹³⁹ und LC- ω -PBE¹⁴⁰ zum Einsatz. Die verwendeten Basissätze waren von *split valence*- (def2-SV(P)) mit Polarisationsfunktionen an allen Atomen außer Wasserstoff oder *triple zeta plus valence*-Qualität (def2-TZVP).¹¹⁶ Auf MP2-Niveau kam die RI-Näherung zum Einsatz.^{141–143} Weiterhin wurden alle Rumpforbitale bei der Berechnung der Korrelationsenergie eingefroren.

Anregungsenergien wurden auf ADC(2)- und CC2-Theorieniveau^{144–146} unter Verwendung der Basissätze def2-SV(P) oder def2-TZVP berechnet.¹¹⁶ Es kam in allen Fällen die RI-Näherung zum Einsatz. Weiterhin wurden alle virtuellen Orbitale mit einer Orbitalenergie $> 1.84 E_h$ sowie alle Rumpforbitale eingefroren. Testrechnungen, in denen alle virtuellen Orbitale berücksichtigt wurden, lieferten vergleichbare Anregungsenergien ($\Delta < 0.1$ eV) bei erheblich längeren Rechenzeiten.

Die CAS-MRCI-Kalibrationsrechnungen des TTF-TCNQ-Systems (s. Kap. 5) wurden unter Verwendung des SORCI-Ansatzes von Neese¹⁴⁷ durchgeführt. SORCI steht für *Spec-*

troscopy Oriented CI und stellt einen Multireferenz-CI-Ansatz dar, welcher entwickelt wurde, um *Energiedifferenzen* zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen möglichst akkurat zu beschreiben. Die Berechnung der Anregungsenergien unter Verwendung der SORCI-Methode setzt sich aus folgenden Teilschritten zusammen:

1. Berechnung der Ausgangswellenfunktion: Diese stellt die Einelektronenbasis der CI-Näherung dar. Da die Anregungsenergie vom partiell ladungsgetrennten in den CT-Zustand untersucht werden sollte, kam hierfür eine *state averaged* CAS-Wellenfunktion zum Einsatz. Die verschiedenen Determinanten wurden simultan für Grund- und CT-Zustand optimiert, so dass sie eine bestmögliche Basis für beide Zustände darstellen. Die CAS-Wellenfunktion wurde hierbei auf Basis der RHF-Determinante erzeugt. Die Wahl der aktiven Orbitale für die (n,m)-CAS-Rechnungen erfolgte auf Basis der Orbitalenergien sowie der Orbitallokalisierung. n bezeichnet die Anzahl der Elektronen in m aktiven Orbitalen. Als besetzte aktive Orbitale fungierten die in der RHF-Rechnung besetzten Grenzorbitale, die HOMO bis maximal HOMO-2 von TTF entsprechen; als unbesetzte aktive Orbitale wurden diejenigen Orbitale gewählt, welche LUMO bis maximal LUMO+2 von TCNQ entsprechen. Dadurch sollte sichergestellt sein, dass der Ladungstransfer von TTF zu TCNQ akkurat und mit der größtmöglichen Flexibilität berücksichtigt werden kann. Beispielsweise wurden in einer (2,2)-CAS-Rechnung zwei Elektronen in zwei aktiven Orbitalen verteilt. Das besetzte (unbesetzte) Startorbital entsprach dabei dem HOMO (LUMO) des Grenzflächenkomplexes. Im Falle des Dimers waren dies das auf TTF lokalisierte HOMO und das auf TCNQ lokalisierte LUMO. In der (6,6)-CAS-Rechnung für das Dimer wurden sechs Elektronen in sechs Orbitalen (HOMO bis HOMO-2 und LUMO bis LUMO+2 des Dimerkomplexes) berücksichtigt, wobei HOMO bis HOMO-2 den höchsten besetzten Orbitalen von TTF und LUMO bis LUMO+2 den niedrigsten unbesetzten Orbitalen von TCNQ entsprachen. Alle virtuellen Orbitale wurden durch den *improved virtual orbitals* (IVO) Ansatz verbessert.¹⁴⁸
2. Generierung des Referenzraums: Aus der CAS-Ausgangswellenfunktion wurde der (n,m)-CAS-Referenzraum für das CI-Verfahren erzeugt. n und m sind mit den für die Berechnung der CAS-Ausgangswellenfunktion verwendeten Werten identisch. Da nicht alle Determinanten des (n,m)-CAS-Referenzraums gleich wichtig zur Beschreibung von Grund- und CT-Zustand sind, wurde der Hamiltonoperator in der Basis der Referenzdeterminanten diagonalisiert. Anschließend wurden nur diejenigen Determinanten mitgenommen, deren Beitrag zum Grund- und CT-Zustand $T_{\text{prediag}} \geq 10^{-4}$ war. Diese stellten den finalen Referenzraum (und die Wellenfunktion 0ter Ordnung) für alle weiteren Schritte dar.
3. Selektion der Determinanten für die CI-Entwicklung: Ausgehend vom finalen Referenzraum wurden alle angeregten Determinanten erzeugt. Anschließend wurden diese in zwei Klassen eingeteilt: Angeregte Determinanten, die stark oder schwach mit der Wellenfunktion 0ter Ordnung wechselwirken. Die Stärke der Wechselwirkung zwischen jeder angeregten Determinante und der Wellenfunktion nullter Ordnung wurde analog zur Møller-Plesset-Störungstheorie berechnet. Alle angeregten Determinanten mit $T_{\text{sel}} \geq 10^{-6}$ wurden als stark wechselwirkend definiert.
4. Berechnung der MRCI-Wellenfunktion: Nun wurde der Hamiltonoperator in der Basis der stark wechselwirkenden Konfigurationen diagonalisiert. Die schwach wechselwirkenden Determinanten wurden störungstheoretisch behandelt und die entsprechende Energie zur MRCI-Energie des jeweiligen Zustands addiert.

3 Methoden

5. Berechnung von natürlichen Orbitalen: Anschließend wurde für jeden Zustand die reduzierte Dichtematrix berechnet, um daraus zustandsgemittelte, approximative natürliche Orbitale (AANOs) zu erhalten. Schließlich wurden die Schritte zwei bis vier unter Verwendung der AANOs wiederholt und schließlich die auf CAS-MRCI-Niveau berechneten Energien von Grund und CT-Zustand (und damit auch die Anregungsenergie) sowie die entsprechenden CI-Vektoren erhalten.

3.2.2 Methoden zur Beschreibung der MM-Region

Die Moleküle in der MM-Region des Modells wurden entweder durch atomzentrierte Ladungen (ESP-Ladungen) oder durch das polarisierbare Kraftfeld AMOEBA^{149,150} beschrieben.

ESP-Ladungen ESP-Ladungen (sog. *Electrostatic Potential Fitted Charges*) wurden anhand des Kollman-Algorithmus berechnet.¹⁵¹ Hierzu wurden atomzentrierte Ladungen mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst, so dass das Potenzial der ESP-Ladungen dem der Gasphasen-Elektronendichte des Moleküls (BP86/def2-TZVP) entsprach. Aufgrund der Tatsache, dass die ESP-Ladungen aus Gasphasenrechnungen der *isolierten* Moleküle erhalten wurden, können intermolekulare Polarisationswechselwirkungen durch die Verwendung von ESP-Ladungen nicht beschrieben werden. Durch die Repräsentation der Moleküle im MM-Raum durch ESP-Ladungen wird also das elektrostatische Potenzial der Moleküle, nicht aber dessen Veränderung durch intermolekulare Wechselwirkungen (z.B. partieller Ladungstransfer oder Polarisation) berücksichtigt. Zur Durchführung der QM/MM-Rechnungen wurden nun alle Atome aller Moleküle des MM-Raums durch ihre entsprechenden ESP-Ladungen ersetzt und das entsprechende Punktladungsfeld als MM-Umgebung in der QM/MM-Rechnung verwendet.

Generierung der AMOEBA-Kraftfeldparameter Erfolgt die Beschreibung der MM-Umgebung durch das AMOEBA-Kraftfeld, so kann die elektrostatische Polarisation der Moleküle auch im MM-Raum berücksichtigt werden. Zuerst müssen jedoch Kraftfeldparameter für jedes Molekül ermittelt werden. Da keine Geometrieoptimierungen auf QM/MM-Theorieniveau durchgeführt wurden, war die Beschreibung der Bindungen, Winkel und Torsionen auf Kraftfeldebene nicht erforderlich. Es wurden lediglich die Parameter, welche zur Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkungen und der Polarisation erforderlich sind, benötigt. Im Rahmen des AMOEBA-Kraftfelds wird die elektrostatische Wechselwirkung auf Basis atomzentrierter Multipole beschrieben. Hierzu sind – ähnlich zum MM-ESP-Ansatz – atomzentrierte Parameter erforderlich, welche aus Gasphasenrechnungen der isolierten Moleküle stammen: Die Elektronendichten wurden auf BP86-Theorieniveau unter Verwendung der Basissätze def2-SV(P)- oder 6-31G* berechnet. Anschließend wurde die Elektronendichte mit der Methode der verteilten Multipole (GDMA) in atomzentrierte Multipole zerlegt.^{4,5} Die Multipolapproximation wurde nach der zweiten Ordnung (Quadrupol) abgebrochen, so dass die Beschreibung der elektrostatischen Eigenschaften durch einen Satz atomzentrierter Multipole (Punktladung, Dipolmoment und Quadrupolmoment) erfolgt. Daneben erhält jedes Atom eine isotrope Polarisierbarkeit (C: 1.75, H: 0.696, N: 1.073, S: 3.30 Å³).¹⁵⁰ Anstelle isotroper Polarisierbarkeiten kann der echte molekulare Polarisierbarkeitstensor verwendet werden (vgl. Pentacen-C₆₀). Der Tensor (TD-B3-LYP/def2-TZVP) wurde hierzu entsprechend der Lage des Moleküls im Raum orientiert und gleichmäßig auf alle Atome des Moleküls verteilt.

Berechnung der Grenzflächenpolarisation auf MM-AMOEBA-Niveau Hierzu wurden die Moleküle im System durch die entsprechende Kraftfeldbeschreibung ersetzt. Nun wurde das an jedem Atom i induzierte Dipolmoment μ_i nach

$$\mu_i = \alpha_i \mathbf{E}_i, \quad (3.1)$$

berechnet. \mathbf{E}_i entspricht dem elektrischen Feld am Ort jedes Atoms, α_i ist der (3x3)-Polarisierbarkeitstensor jedes Atoms (im Falle isotroper Polarisierbarkeiten ist dieser ein Skalar). Da im Standard-AMOEBA-Modell nur isotrope Polarisierbarkeiten implementiert sind, wurde der Algorithmus entsprechend modifiziert, um den Tensor-Charakter zu berücksichtigen. \mathbf{E}_i stellt eine Funktion der Positionen der benachbarten Atome sowie deren elektrostatischer Potentiale (verursacht durch permanente und induzierte Dipolmomente sowie Quadrupolmomente) dar. Da das induzierte Dipolmoment wiederum selbst einen Dipol induzieren kann, muss ein iteratives Verfahren zur Berechnung des Polarisationsfeldes benutzt werden: Ausgehend von den permanenten atomaren Punktladungen und Multipolmomenten wurde das elektrische Feld am Ort jedes Atoms berechnet. Anschließend wurden die durch das elektrische Feld am Ort jedes Atoms induzierten Dipole gemäß Gl. 3.1 ermittelt und zu den permanenten Dipolen addiert. Aus dem resultierenden, neuen Feld wurden wiederum gemäß Gl. 3.1 die induzierten Dipole bis zur Selbstkonsistenz ermittelt.ⁱ Das Dipolfeld wurde als konvergiert betrachtet, wenn die Quadratsumme der Differenz der einzelnen Komponenten der Dipolvektoren von Iteration i und $i + 1$ kleiner als 0.0001 D^2 waren.

Im Anschluss daran wurde das konvergierte Polarisationsfeld, welches sich aus den atomzentrierten Punktladungen und permanenten und induzierten atomaren Dipolen zusammensetzt, in ein Feld aus Punktladungen konvertiert, welches analog zu den ESP-Ladungen den MM-Bereich des Modells darstellte.ⁱⁱ Hierbei wurde jedes Dipolmoment durch zwei entgegengesetzte Punktladungen im Abstand von 0.75 \AA repräsentiert, da die Verwendung von Dipolmomenten in der MM-Umgebung im verwendeten QM-Code nicht implementiert ist. Dabei wurden die Ladungen in der Richtung des atomaren Gesamtdipolmoments ausgerichtet, wobei deren Mittelpunkt am Ort des entsprechenden Atoms lag. Die atomzentrierten Quadrupole wurden auf Grund ihres kurzreichweitigen (r^{-5}) Potentials vernachlässigt.

3.2.3 Wechselwirkung zwischen QM- und MM-Region

Die Wechselwirkung zwischen QM- und MM-Region wurde im Rahmen des *electrostatic embedding*-Ansatzes beschrieben.¹⁵² Hier gehen die MM-Punktladungen in den QM-Hamiltonoperator ein und polarisieren auf diese Weise die QM-Wellenfunktion (bzw. QM-Elektronendichte). Die Polarisation in entgegengesetzter Richtung (QM \rightarrow MM) wird vernachlässigt. Es sei darauf hingewiesen, dass in dieser Arbeit keine QM-MM-Verbindungsatome (sog. *linker atoms*) benötigt wurden, da nur vollständige Moleküle im QM- oder MM-Raum vorhanden waren.

ⁱZur besseren Konvergenz und Vermeidung einer Polarisationskatastrophe (unendliches Dipolmoment durch gegenseitige Induktion) wurden *intramolekulare* Polarisationswechselwirkungen erst ab einem Abstand von drei Bindungen zwischen den Atomen berücksichtigt.

ⁱⁱDie Ladungen und Dipole, welche den Atomen im QM-Bereich entsprachen, wurden vor der Durchführung der QM/MM-Rechnung entfernt, da ansonsten die entsprechenden Moleküle sowohl im QM- als auch im MM-Bereich vorhanden wären.

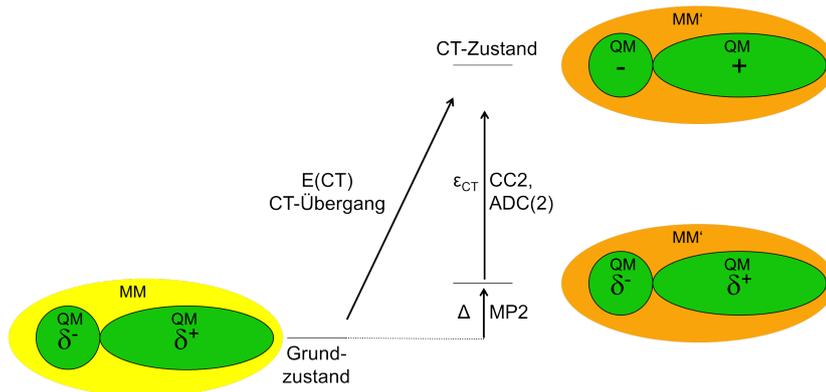


Abbildung 3.1: Zur Berechnung der Energiedifferenz zwischen Grund- und CT-Zustand wurde die CT-Anregung in zwei Teilschritte aufgeteilt: CT-Übergang vom Donor zum Akzeptor und Repolarisation der Umgebungsmoleküle. Die CT-Anregungsenergie entspricht der Summe der Anregungsenergie ϵ_{CT} (berechnet in der MM'-Umgebung) und der Energiedifferenz Δ des QM-Dimers in der MM- und MM'-Umgebung. MM (MM') bezeichnet das auf AMOEBA-Niveau berechnete Polarisationsfeld für den Grund-(CT-)-Zustand.

3.3 Berechnung der CT-Anregungsenergien

Die Energiedifferenz zwischen Grund- und CT-Zustand der jeweiligen Systeme wurde gemäß des in Abb. 3.1 dargestellten Schemas berechnet: Der Grundzustand entspricht dem Zustand, in dem sich sowohl das QM-Grenzflächendimer als auch die Moleküle in der MM-Umgebung in ihrem elektronischen Grundzustand befinden (QM/MM). Um den CT-Zustand zu erreichen, muss eine ganzzahlige Ladung vom Donor- zum Akzeptor-Molekül transferiert werden. Gleichzeitig passt sich die Polarisation der Moleküle in der Umgebung an die neue elektronische Situation an (MM \rightarrow MM'). Dieser simultan stattfindende Prozess kann in zwei separate Prozesse aufgeteilt werden und es gilt für die Energie des Endzustands (CT-Zustand) relativ zum Grundzustand:

$$E(CT) = \Delta + \epsilon_{CT} = [E(QM/MM') - E(QM/MM)] + \epsilon_{CT}(QM/MM') \quad (3.2)$$

Δ ist die Energiedifferenz des Dimers im MM- und MM'-Feld und entspricht einem virtuellen Zustand, in dem die Moleküle in der Umgebung bereits den Endzustand (CT-Zustandspolarisation) erreicht haben, ohne dass ein Ladungstransfer im Dimer stattgefunden hat. Δ wurde auf MP2-Theorieniveau berechnet. Die Anregungsenergie ϵ_{CT} ist der Eigenwert der ersten elektronischen Anregung des Dimers mit Ladungstransfercharakter (berechnet mittels CC2- oder ADC(2)-Theorie). Sofern nicht anders angegeben, wurden keine zusätzlichen Geometrieoptimierungen durchgeführt.

Die Umgebungspolarisationsfelder MM und MM' wurden gemäß des im Abschnitt 3.2.2 erläuterten Verfahrens unter Verwendung des AMOEBA-Kraftfeldes ermittelt. Zur Berechnung der Grundzustandspolarisation (MM) wurden alle Moleküle durch die entsprechenden Grundzustandsparameter (Mono-, Di- und Quadrupolmoment) beschrieben. Für die CT-Zustandspolarisation (MM') wurden die beiden Moleküle des CT-Dimers durch die Kraftfeldparameter des Radikalkations (Donor) und -anions (Akzeptor) beschrieben, während für alle anderen Moleküle deren Grundzustandsparameter verwendet wurden. Dies setzt voraus, dass der CT-Zustand durch einen ganzzahligen Ladungstransfer vom Donor zum Akzeptor charakterisiert ist, ohne dass ein partieller Ladungsrücktransfer stattfindet. Mit Ausnahme von TTF-TCNQ ist diese Näherung für alle in dieser Arbeit unter-

suchten Systeme zulässig, was durch die entsprechenden CT-Anregungsvektoren bestätigt wurde.

3.4 Berechnung der Dissoziations-, Rekombinations und Migrationsraten an der Pentacen- C_{60} -Grenzfläche

Die Raten des Ladungstransfers zwischen Pentacen und C_{60} (Bildung und Rekombination des CT-Excitons) und innerhalb der Pentacen- bzw. C_{60} -Moleküle (Migration) wurden unter Verwendung der Marcus-Levich-Jortner-Gleichung (MLJ) berechnet:

$$k_{\text{CT}}(i \rightarrow j) = \sqrt{\frac{\pi}{\hbar^2 \lambda_{\text{ext}} k_{\text{B}} T}} |v_{ij}|^2 \sum_{\nu=1}^{\infty} \left\{ \exp(-S^{\text{eff}}) \frac{(S^{\text{eff}})^{\nu}}{\nu!} \exp\left(-\frac{(\lambda_{\text{ext}} + \nu \hbar \omega^{\text{eff}} + \Delta E_{ij})^2}{4 \lambda_{\text{ext}} k_{\text{B}} T}\right) \right\} \quad (3.3)$$

Im Gegensatz zur simpleren Marcus-Rate werden hier die Schwingungswellenfunktionen des Zielzustands effektiv quantenmechanisch berücksichtigt.^{77–79} Dadurch wird eine bessere Beschreibung der invertierten Marcus-Region erreicht, da auch Übergänge vom Schwingungsgrundzustand des Edukt-Zustands in angeregte Schwingungszustände des Produkt-Zustands berücksichtigt werden. S^{eff} entspricht dem effektiven Huang-Rhys-Factor, ω^{eff} bezeichnet die Frequenz der effektiven Schwingungsmode, welche die Relaxation der Kerne während des Ladungstransfers beschreibt, T ist die Temperatur (hier 300 K), k_{B} ist die Boltzman-Konstante und \hbar die reduzierte Planck-Konstante ($h/2\pi$). ν entspricht der Schwingungsquantenzahl des harmonischen Oszillators.

3.4.1 Transferintegrale

Die elektronische Kopplung (Transferintegral) der einzelnen Moleküle wurde durch ein *direct coupling* Schema berechnet.⁷⁴ Hierzu wurden die diabatischen Zustände der auf dem Donor und Akzeptor lokalisierten Loch- oder Elektronenzustände durch die Grenzorbitale (HOMO und LUMO) der am Transport beteiligten Zustände genähert. Als effektiver Fock-Operator \hat{F} wurde der Fock-Operator des Dimers verwendet:

$$v_{\text{DA}} = \langle \phi_{\text{D}} | \hat{F} | \phi_{\text{A}} \rangle \quad (3.4)$$

$|\phi\rangle$ entspricht dem HOMO oder LUMO des Donors bzw. Akzeptors im orthogonalisierten Dimer-System. Im Gegensatz zu einer projektor-basierten Methode,¹⁵³ in der die Konvergenz der Dimer-Wellenfunktion erforderlich ist, werden die Fockmatrixelemente der ersten Dimer-Iteration entnommen. Der Fock-Operator wird – im Gegensatz zu projektor-basierten Methoden – aus den gleichen Zuständen konstruiert, welche zur Repräsentation der diabatischen Zustände verwendet werden. Vergleichsrechnungen zeigten, dass diese Näherung jedoch nur geringe numerische Relevanz hat. Es muss beachtet werden, dass das LUMO von C_{60} dreifach entartet ist. Deshalb müssen für den Ladungstransfer vom Pentacen zum C_{60} (Bildung des CT-Excitons) und vom C_{60} zum Pentacen (Rekombination des CT-Excitons) sowie zwischen den C_{60} -Molekülen alle möglichen Kombinationen zwischen $\text{LUMO}_{\text{Pentacen}}$ und LUMOs_{C60} (Bildung), $\text{HOMO}_{\text{Pentacen}}$ und LUMOs_{C60} (Rekombinati-

3 Methoden

on) sowie LUMOs_{C60} (Migration) berücksichtigt werden. Für den Ladungstransfer vom Pentacen zum C₆₀ (Bildung des CT-Excitons) gilt anstelle von Gl. 3.4:¹¹³

$$v_{\text{DA;eff}}^2 = \frac{1}{g_{\text{C60}}} \sum_{i=1}^3 \langle \phi_{\text{Pentacen}}^{\text{LUMO}} | \hat{F} | \phi_{\text{C60};i}^{\text{LUMO}} \rangle^2 \quad (3.5)$$

$g_{\text{C60}} = 3$ entspricht der Entartung des LUMOs von C₆₀. Für die Rekombination wird $\langle \phi_{\text{Pentacen}}^{\text{LUMO}} |$ durch $\langle \phi_{\text{Pentacen}}^{\text{HOMO}} |$ ersetzt. Für die Migration gilt

$$v_{\text{DA;eff}}^2 = \frac{1}{3 \cdot 3} \sum_{i,j=1}^3 \langle \phi_{\text{C60};i}^{\text{LUMO}} | \hat{F} | \phi_{\text{C60};j}^{\text{LUMO}} \rangle^2. \quad (3.6)$$

Im einzelnen wurden die Transferintegrale gemäß folgendem Algorithmus berechnet:

1. Ermittlung der Wellenfunktion der isolierten Monomere in der Gasphase
2. Zusammenführung der MO-Vektoren der beiden Monomere
3. Orthogonalisierung der MO-Vektoren nach Gram-Schmidt³⁰
4. Berechnung der Dimer-Fockmatrix, wobei die Berechnung nach der ersten Iteration abgebrochen wird
5. Berechnung des Transferintegrals als $\langle \phi_{\text{D}} | \hat{F} | \phi_{\text{A}} \rangle$ mit $\langle \phi_{\text{D}} |$ als MO-Vektor (beispielsweise LUMO) des Donors im orthogonalisierten System und $|\phi_{\text{A}}\rangle$ als MO-Vektor (beispielsweise LUMO) des Akzeptors im orthogonalisierten System

Alle Rechnungen wurden auf BP86/def-TZVP-Theorieniveau durchgeführt.¹⁵⁴

3.4.2 Interne und externe Reorganisationsenergien λ

Die Gesamtreorganisationsenergie wurde in einen internen (λ_{int}) und einen externen (λ_{ext}) Beitrag aufgeteilt:

$$\lambda = \lambda_{\text{int}} + \lambda_{\text{ext}} \quad (3.7)$$

λ_{int} beschreibt die Veränderung der molekularen Struktur beim Ladungstransfer, λ_{ext} beschreibt die *Reorientierung* der Umgebungsmoleküle, welcher durch das durch den Ladungstransfer zwischen Donor und Akzeptor veränderte Potenzial verursacht wird. Die elektronische Polarisierung der Moleküle erfolgt ähnlich schnell wie der Ladungstransfer selbst. Somit kann dieser von der Reorientierung der Umgebungsmoleküle separiert werden. Dieser Effekt wird in den Lageenergien (s.u.) berücksichtigt.

λ_{int} lässt sich anhand der Potenzialhyperflächen von Pentacen und C₆₀ ermitteln: Es wurden 97 meV für die Bildung des CT-Excitons und 128 meV für die Rekombination des CT-Excitons erhalten. Für die Bildung des CT-Excitons teilt sich λ_{int} wie folgt auf die beiden Moleküle auf: $\lambda_{\text{int}}^{\text{S}_1 \rightarrow +}$ (Pentacen) = 44 meV und $\lambda_{\text{int}}^{\text{S}_0 \rightarrow -}$ (C₆₀) = 81 meV. Diese Werte stimmen gut mit photoelektronenspektroskopischen Messungen in der Gasphase^{155,156} und Rechnungen^{113,157,158} überein. Die Verteilung der internen Reorganisationsenergieⁱ auf die verschiedenen Molekülschwingungen wurde im Rahmen einer Duschinsky-Analyse¹⁵⁹ durchgeführt. Hier wird durch einen Vergleich der Molekülgeometrien von z.B. Radikalkation und neutralem Molekül untersucht, durch welche Verzerrung des neutralen Moleküls die Geometrie des Radikalkations erreicht werden kann. Die Verzerrung wird auf

ⁱDiese beschreibt die Verzerrung der Molekülgeometrie von Pentacen und C₆₀ bei der Oxidation und Reduktion während des Ladungstransfers.

die Molekülschwingungen des Radikalkations projiziert und die erforderliche Energie im Rahmen der harmonischen Oszillator-Näherung berechnet. Für die Oxidation von Pentacen und die Reduktion von C_{60} wird die interne Reorganisationsenergie durch C=C-Streckschwingungen ($1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) dominiert, so dass $\omega^{\text{eff}} = 1500\text{ cm}^{-1}$ (0.186 eV) gesetzt wurde. Mit $S = \lambda/\hbar\omega$ beträgt der effektive Huang-Rhys-Faktor¹⁵⁵ $S^{\text{eff}} = 1.366$. Ähnliche Werte wurden von Liu and Troisi¹⁶⁰ am Beispiel von P3HT/PCBMⁱ berechnet. Weiterhin zeigte die Multimodenanalyse des UPS-Spektrums von Pentacen in der Gasphase, dass der größte Teil der molekularen Reorganisationsenergie der Oxidation durch eine Schwingung von 1454 cm^{-1} dominiert ist.¹⁵⁵

λ_{ext} kann wegen der großen Zahl der beteiligten Moleküle nicht wie λ_{int} berechnet werden. Jedoch lässt sich die Reorganisation der Umgebung näherungsweise analytisch ermitteln, wenn man annimmt, dass beide Moleküle kugelförmig sind:^{161,ii}

$$\lambda_{\text{ext}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \Delta e^2 \left(\frac{1}{2r_D} + \frac{1}{2r_A} - \frac{1}{R_{\text{DA}}} \right) \overbrace{\left(\frac{1}{\epsilon_{\text{opt}}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)}^{c_{\text{pek}}} \quad (3.8)$$

Hier entspricht Δe einer Elementarladung, r_D und r_A den Donor- und Akzeptor-Radien von Pentacen und C_{60} , R_{DA} dem Ladungstransferabstand (Schwerpunkt-Abstand zwischen Donor und Akzeptor). ϵ_{opt} bzw. ϵ_0 ist die optische bzw. statische Dielektrizitätskonstante der Umgebung. Die Differenz der Kehrwerte beider Größen wird als Pekar-Faktor c_{pek} bezeichnet.

Die Radien r_D und r_A wurden wie folgt berechnet: Nimmt man an, dass Pentacen und C_{60} als Kugeln betrachtet werden können, so lässt sich der Molekülradius aus dem Kugelvolumen ermitteln. Das molekulare Volumen sei als das Volumen innerhalb der molekularen Conolly-Oberfläche mit einem Solvensradius von 1.4 \AA und einer Oberflächenpunktdichte von 100 \AA^{-1} definiert.¹⁶² Es wurden $r_{\text{Pentacen}} = 4.0\text{ \AA}$ und $r_{C_{60}} = 5.3\text{ \AA}$ erhalten.

Für die beiden dielektrischen Konstanten wurden experimentelle Daten verwendet: Im Falle von C_{60} beträgt $\epsilon_0 = 4.0\text{--}4.6$.^{163–165} ϵ_{opt} ist aufgrund elektronischer Anregungen frequenzabhängig. Für Anregungsenergien $\geq 4.0\text{ eV}$ ist $\epsilon_{\text{opt}}(\omega) = 2.0$.¹⁶³ Im Falle von Pentacen ist $\epsilon_0 = 2.7\text{--}3.2$ und $\epsilon_{\text{opt}} = 2.25$ bei einer Anregungsenergie von 2.4 eV .^{166,167} Weiterhin liegen typische Werte von ϵ_{opt} für organische Verbindungen zwischen 2.0 und 2.5 .^{10,168} Aufgrund der Näherungen, welche zur Herleitung von Gl. 3.8 gemacht wurden und durch die experimentellen Unsicherheiten bei der Bestimmung von $\epsilon_{0/\text{opt}}$, kann λ_{ext} hier nur abgeschätzt werden. Durch Variation der verschiedenen Parameter von C_{60} ($\epsilon_{\text{opt}} = 2.0\text{--}2.25$ und $\epsilon_0 = 4.0\text{--}4.6$) beträgt der Pekar-Faktor von C_{60} näherungsweise $c_{\text{pek}} = 0.19\text{--}0.28$; für Pentacen ist dieser $c_{\text{pek}} = 0.07\text{--}0.19$. Bedingt durch die Tatsache, dass c_{pek} stärker durch die Variation der Werte für ϵ_0 als für ϵ_{opt} verändert wird, sei im Folgenden $\epsilon_0 = 4.0$ und $\epsilon_{\text{opt}} = 2.0\text{--}2.25$ für die Bildung und Rekombination des CT-Excitons gesetzt. Bildet man den Mittelwert der mit $\epsilon_{\text{opt}} = 2.0$ und $\epsilon_{\text{opt}} = 2.5$ berechneten Reorganisationsenergien, so erhält man $\lambda_{\text{ext}} = 0.47\text{ eV}$ (aufrechte Grenzfläche) bzw. 0.32 eV (liegende Grenzfläche). Für den Transfer des Elektrons innerhalb der C_{60} -Moleküle beträgt $\lambda_{\text{ext}} = 0.315\text{ eV}$ mit $\epsilon_0 = 4.0$ und $\epsilon_{\text{opt}} = 2.0$. Die Moleküle in der C_{60} -Teilmorphologie sind gemäß einer kubisch-flächenzentrierten Struktur angeordnet, so dass hier nur eine Ladungstransferdistanz auftritt. Im Gegensatz dazu sind im Falle von Pentacen drei verschiedene Abstände zwischen im Kristall benachbarten Molekülen zu finden (vgl. Abb. 4.6a und 4.7b): 4.8 \AA (*heringbone* Dimer), 6.3 \AA (paralleles Dimer) und 16.1 \AA (Dimer entlang der Langachse). Mit $\epsilon_0 = 3.2$

ⁱPoly(3-Hexylthiophen) and [6,6]-Phenyl- C_{61} -Buttersäure-Methyl-Ester

ⁱⁱDiese Annahme ist für C_{60} durch die Molekülstruktur gerechtfertigt; für Pentacen stellt dies eine Näherung dar.

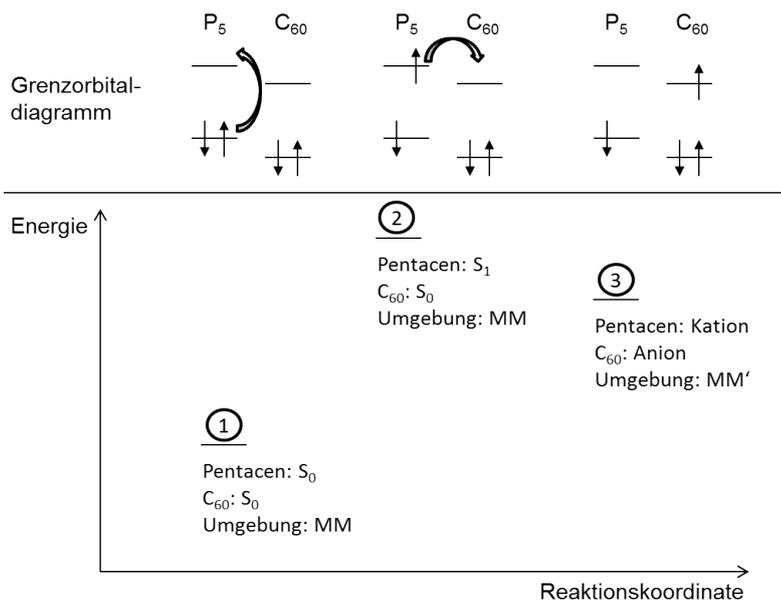


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Berechnung der Energien des lokal angeregten Zustands auf Pentacen und des CT-Excitons (unten) zusammen mit den an den elektronischen Übergängen beteiligten Grenzorbidialen (oben). Die verwendeten Molekülgeometrien und theoretischen Methoden sind in Tab. 3.1 angegeben.

und $\epsilon_{\text{opt}} = 2.25$ beträgt $\lambda_{\text{ext}} = 0.079 \text{ eV}$ (*heringbone* Dimer), 0.173 eV (paralleles Dimer) und 0.357 eV (Dimer entlang der Langachse).

3.4.3 Reaktionsenergien ΔE

Die Berechnung der Reaktionsenergien für die Bildung und Rekombination des CT-Excitons ist schematisch in Abb. 3.2 und Tab. 3.1 dargestellt: Die Pentacen-Anregungsenergie vom elektronischen Grund- in den S₁-Zustand entspricht der Energiedifferenz zwischen den in Abb. 3.2 mit ① und ② gekennzeichneten Zuständen. Bei ① befinden sich alle Moleküle in ihrer jeweiligen Grundzustandsgeometrie. Als MM-Umgebung wurde die für den nicht-ladungstrennten Zustand erhaltene AMOEBA- α -Ladungsverteilung benutzt. Bei ② hat das Pentacen-Molekül die Geometrie des S₁-Zustands (TD-B3-LYP/def2-TZVP); die MM-Umgebung von ① wurde auch hier verwendet, da davon ausgegangen werden kann, dass die Umgebungspolarisation nicht durch die lokale Pentacen-Anregung beeinflusst wird, da es sich hier nicht um einen intramolekularen CT-Übergang handelt. Die Energiedifferenz zwischen CT-Exciton und lokalem Pentacen-Exciton entspricht der Differenz der Energien zwischen den mit ② und ③ gekennzeichneten Zuständen. Bei ③ befinden sich beide Moleküle in ihren jeweiligen geladenen Geometrien (Pentacen: Radikalkation; C₆₀: Radikalanion). Als MM'-Umgebung wurde die für den CT-Zustand erhaltene AMOEBA- α -Ladungsverteilung benutzt.

Die Berechnung der Reaktionsenergien für die Migration des Lochs oder Elektrons vom Pentacen- bzw. C₆₀-Molekül des CT-Dimers zu den Pentacen- bzw. C₆₀-Molekülen in der ersten Koordinationssphäre (vgl. Abb. 4.5a, 4.6a, 4.7a und 4.7b) wurden auf Kraftfeldniveau berechnet.⁷⁴ Hierbei entspricht die Reaktionsenergie der Migration der Ladung vom Molekül *i* zum Molekül *j* der Differenz der Lageenergien der beiden Moleküle. Im Allgemeinen entspricht die Lageenergie der Energie des Systems, in der Molekül *i* geladen

Index	Geometrie von		Umgebung	QM-Theorieniveau
	Pentacen	C ₆₀		
①	S ₀	S ₀	MM	MP2
②	S ₁	S ₀	MM	MP2 + TD-B3-LYP
③	Kation	Anion	MM'	MP2 + ADC(2)

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der zur Berechnung der Zustände 1-3 (s. Abb. 3.1) verwendeten Methoden und Molekülgeometrien.

ist, während alle anderen Moleküle neutral sind. Da im aktuellen Fall jedoch sowohl ein Elektron als auch ein Loch im System vorhanden sind, sei die Lageenergie eines Moleküls wie folgt definiert: Die Lageenergie eines Pentacens entspricht der Energie des Systems, wobei das entsprechende Pentacen-Molekül positiv und das C₆₀-Molekül des CT-Dimers negativ geladen ist. Alle anderen Moleküle tragen keine zusätzlichen Ladungen. Umgekehrt entspricht die Lageenergie eines C₆₀-Moleküls der Energie des Systems, in dem das entsprechende C₆₀-Molekül negativ und das Pentacen-Molekül des CT-Dimers positiv geladen ist.ⁱ Vernachlässigt man entropische und Relaxations-Effekte, so lässt sich die Lageenergie auf Kraftfeldniveau als Coulomb-Energie des Systems berechnen.⁷⁴ Es kam dabei das AMOEBA- α -Modell zum Einsatz. Die Kraftfeld-Parameter für die beiden neutralen (Pentacen und C₆₀) sowie für das Radikalkation (Pentacen) und -anion (C₆₀) wurden wiederum auf BP86/def2-SV(P)-Theorieniveau berechnet und mittels GDMA-Zerlegung in die entsprechenden Multipole zerlegt (s. Abschnitt 3.2.2).

3.5 Verwendete Software

Quantenchemische Rechnungen wurden mit den Softwarepaketen Turbomole,¹⁶⁹ Version 6.1 und ORCA,¹⁷⁰ Version 2.8 durchgeführt. Zur Berechnung der Umgebungspolarisation auf Kraftfeld-Niveau wurde das Tinker-Paket, Version 5.1.08¹⁷¹ verwendet. Visualisierungen und Strukturmanipulationen wurden mit VMD, Version 1.9¹⁷², MAPS, Version 3.1 und Cerius², Version 4.6 durchgeführt. Zur Vereinfachung der Berechnung der Transferintegrale für amorphe Strukturen wurde eine Simulationsbibliothek zur Abbildung der Datenstrukturen in Python, Version 2.6 geschrieben. Hierzu kamen die Python-Module MMTK,¹⁷³ Version 2.7, Scipy,¹⁷⁴ Version 0.7.1 und Numpy, Version 1.3.0 zum Einsatz.

3.6 Validierung des polarisierbaren AMOEBA-Ansatzes

Die Validierung des polarisierbaren AMOEBA-Ansatzes für das Pentacen-C₆₀-System ist in Kap. 4 ausführlich dargestellt. Für TTF, TCNQ, Sexithiophen und den Merocyanin-Farbstoff ID583 soll die Validierung hier erfolgen. Dazu werden die molekularen Quadrupolmomente (B3-LYP/6-31G*, in Å·Debye) und die molekularen Polarisierbarkeitstensenoren auf AMOEBA- und TD-DFT-Niveau (B3-LYP/6-31G*) berechnet und miteinander verglichen (in Å³):

ⁱIn diesem Modell wird angenommen, dass jeweils nur die Migration eines Ladungsträgers vom CT-Dimer in den Festkörper erfolgt, während der zweite Ladungsträger auf dem Molekül verbleibt, auf dem er erzeugt wurde. Die simultane Migration beider Ladungsträger ist nur sehr aufwendig zu berechnen, da für jede beliebige Kombination aus einem geladenen Pentacen- und C₆₀-Molekül die Energie des Systems berechnet werden müsste.

TTF und TCNQ:

$$\alpha_{\text{AMOEB A}}(\text{TTF}) = \begin{pmatrix} 29 & 0 & 0 \\ 0 & 22 & 0 \\ 0 & 0 & 13 \end{pmatrix} \quad \alpha_{\text{QM}}(\text{TTF}) = \begin{pmatrix} 28 & 0 & 0 \\ 0 & 20 & 0 \\ 0 & 0 & 8 \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

$$\alpha_{\text{AMOEB A}}(\text{TCNQ}) = \begin{pmatrix} 29 & 0 & 0 \\ 0 & 23 & 0 \\ 0 & 0 & 13 \end{pmatrix} \quad \alpha_{\text{QM}}(\text{TCNQ}) = \begin{pmatrix} 58 & 0 & 0 \\ 0 & 23 & 0 \\ 0 & 0 & 7 \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Die erste, zweite und dritte Zeile/Spalte des Tensors entsprechen dabei der langen und kurzen Molekülachse sowie der Achse durch die π -Ebene. Trotz der Verwendung isotroper, atomzentrierter Polarisierbarkeiten kann die Anisotropie des Polarisierbarkeits-tensors qualitativ korrekt reproduziert werden. Während die Übereinstimmung für das TTF-Molekül hervorragend ist, wird die Polarisierbarkeit von TCNQ entlang der langen Achse unterschätzt. Jedoch liegen die Moleküle parallel zur Grenzfläche, so dass die der größte Beitrag zur Grenzflächenpolarisation ebenfalls durch die Polarisierbarkeit der Moleküle durch die π -Ebene erwartet werden kann. Die Polarisation entlang der langen Achse wirkt sich hauptsächlich auf die Stabilisierung des CT-Excitons aus. Jedoch wurde auf dessen Berechnung im TTF-TCNQ-Kapitel verzichtet, da die gewählte Morphologie nur begrenzt mit einer realistischen Grenzflächenmorphologie vergleichbar ist. Für den nicht-ladungstrennten elektronischen Grundzustand trägt die Polarisation der Moleküle parallel zur Grenzfläche nicht zum Oberflächendipol bei, so dass die schlechte Reproduktion der Polarisierbarkeit von TCNQ entlang der langen Ebene keinen Einfluss auf den Oberflächendipol haben sollte.

Sexithiophen (T_6):

$$\alpha_{\text{AMOEB A}}(\text{T6}) = \begin{pmatrix} 175 & -1 & 0 \\ -1 & 53 & 0 \\ 0 & 0 & 29 \end{pmatrix} \quad \alpha_{\text{QM}}(\text{T6}) = \begin{pmatrix} 202 & -2 & 0 \\ -2 & 50 & 0 \\ 0 & 0 & 19 \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

Hier entspricht die erste, zweite und dritte Zeile/Spalte des Tensors der Langachse, Kurzachse und der Achse durch das π -System des T_6 -Moleküls. Auch hier stimmen die Polarisierbarkeiten entlang der Kurzachse und durch das π -System gut mit den QM-Referenzdaten überein. Die Polarisierbarkeit entlang der langen Achse wird um 14 % unterschätzt, was auf Grund der Einfachheit des AMOEB A-Polarisationsmodell vertretbar ist.

ID583 und C_{60} :

$$\alpha_{\text{AMOEB A}}(\text{ID583}) = \begin{pmatrix} 65 & 2 & -1 \\ 2 & 53 & 0 \\ -1 & 0 & 29 \end{pmatrix} \quad \alpha_{\text{QM}}(\text{ID583}) = \begin{pmatrix} 104 & 1 & -2 \\ 1 & 56 & 0 \\ -2 & 0 & 20 \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

Die erste, zweite und dritte Zeile und Spalte des Tensors entsprechen jeweils der Langachse, Kurzachse und der Achse durch das π -System von ID583. Während die Polarisierbarkeit durch das π -System und entlang der kurzen Achse auf AMOEB A-Ebene gut mit dem Ergebnis der QM-Rechnung übereinstimmt, wird sie entlang der langen Achse unterschätzt.ⁱ

ⁱTestrechnungen, in denen die Polarisierbarkeit der Atome der konjugierten Doppelbindungen erhöht wurde, zeigten, dass die Erhöhung zu einer Zunahme aller Komponenten der Polarisierbarkeit führte. Somit kann die Unterschätzung der Polarisierbarkeit nicht einfach auf Basis isotroper Polarisierbarkeiten korrigiert werden.

Es ist davon auszugehen, dass sich dies vor allem auf die Wechselwirkung des geladenen ID583-Moleküls mit den benachbarten ID583-Molekülen der zweiten Moleküllage an der Grenzfläche auswirkt, da diese die Radikalkation hauptsächlich durch Verschiebung von Elektronendichte entlang der langen Molekülachse stabilisieren. Jedoch unterscheiden sich die beiden Grenzflächenmorphologien hauptsächlich hinsichtlich der Orientierung der ID583-Moleküle an der C_{60} -Oberfläche und nicht hinsichtlich der Koordination zwischen den ID583-Schichten. Damit tritt die Unterschätzung der Polarisierbarkeit in beiden Morphologien in vergleichbarem Umfang auf, was keinen Einfluss auf die relative Stabilisierung des CT-Excitons in beiden Morphologien hat.

$$\alpha_{\text{AMOEBA}}(C60) = \begin{pmatrix} 86 & 0 & 0 \\ 0 & 86 & 0 \\ 0 & 0 & 86 \end{pmatrix} \quad \alpha_{\text{QM}}(C60) = \begin{pmatrix} 79 & 0 & 0 \\ 0 & 79 & 0 \\ 0 & 0 & 79 \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

Die Polarisierbarkeit von C_{60} ist auf Grund der ikosaedrischen Symmetrie isotrop und stimmt auf AMOEBA-Niveau (86 \AA^3) gut mit der QM-Referenz (79 \AA^3) überein.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Polarisierbarkeiten entlang der kurzen Molekülachsen und durch die π -Systeme der Moleküle hindurch gut durch isotrope, atomzentrierte Polarisierbarkeiten beschrieben werden können. Bezüglich der Polarisierbarkeit entlang der langen Achsen gilt, dass diese für alle Moleküle auf AMOEBA-Theorieniveau unterschätzt wird. Dies kann durch die Verwendung der quantenmechanisch berechneten Polarisierbarkeitstensoren anstelle von atomzentrierten, isotropen Polarisierbarkeiten korrigiert werden (vgl. Kap. 4).

4 Untersuchungen an der Pentacen-C₆₀-Grenzfläche: Einfluss der Pentacen-Orientierung auf die elektronischen Eigenschaften und auf die Effektivität der Excitontrennung

4.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften des elektronischen Grundzustands der Pentacen-C₆₀-Grenzfläche untersucht werden.^{175–178} Speziell wird dabei auf den Mechanismus der Bildung des Oberflächendipols eingegangen werden. Weiterhin wird der VLS als Funktion der Orientierung von Pentacen an der Grenzfläche untersucht werden. Neben den elektronischen Eigenschaften des Grundzustands dient das Pentacen-C₆₀-System als Modellsystem für organische photovoltaische (OPV) Zellen auf Basis kleiner Moleküle.^{95,113,179–182} Durch die Analyse der Kinetik des Ladungstransfer-Excitons an der Grenzfläche wird der Einfluss der Orientierung auf die Effizienz von Pentacen-C₆₀-Solarzellen illustriert werden und es wird eine mögliche Erklärung gegeben, warum Pentacen-C₆₀-Solarzellen in der PHJ-Konfiguration eine höhere Effizienz aufweisen als die entsprechenden Zellen in der BHJ-Konfiguration.

4.2 Literaturübersicht

4.2.1 Morphologie der Pentacen:C₆₀-Grenzfläche

Das Wachstum von Pentacen auf C₆₀ und anderen Oberflächen (z.B. Si) wurde sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht.^{183–186} Es konnte gezeigt werden, dass Morphologie, elektronische Eigenschaften und Mechanismus des Oberflächenwachstums von einer Vielzahl experimenteller Parameter (Substrattemperatur, Aufdampfrate, Beschaffenheit des Substrats, usw.) abhängen. Grundsätzlich lassen sich zwei morphologische Grenzfälle unterscheiden: Pentacen liegt planar oder steht aufrecht auf einer C₆₀-Oberfläche.¹⁷⁷ Eine planare Grenzflächenmorphologie kann erzeugt werden, indem C₆₀ auf Pentacen, welches auf einer Au-Oberfläche liegt, abgeschieden wird.¹⁸⁴ Bei umgekehrter Depositionsreihenfolge (Pentacen wird auf C₆₀ abgeschieden), bildet sich eine vertikale Morphologie, in der Pentacen aufrecht auf dem C₆₀-Substrat steht.^{184–188}

Experimentelle Untersuchung des Grenzflächenwachstums Der Wachstumsmechanismus von Pentacen auf C₆₀ wurde experimentell unter Verwendung der *low-energy electron microscope*-Technik (LEEM)ⁱ untersucht:¹⁸⁹ Hierzu wurde Pentacen bei verschiede-

ⁱLEEM ist eine oberflächensensitive elektronenmikroskopische Methode, bei der eine dünne Schicht mit Elektronen mit vergleichsweise niedriger kinetischer Energie (1-100 eV) beschossen wird. Aus dem resultierenden Brechungsmuster kann auf die Oberflächenmorphologie geschlossen werden.

4 Untersuchungen an der Pentacen- C_{60} -Grenzfläche

nen Temperaturen (20-75 °C) auf einem C_{60} (111)/Bi (0001)/Si (111)-Substrat mittels Vakuumdeposition abgeschieden. Bei niedriger Oberflächenkonzentration (Pentacen-Sub-Monolage und Raumtemperatur) liegen die isolierten Pentacen-Moleküle flach auf der C_{60} -Oberfläche (sog. horizontale Phase). Ab einer Oberflächenbelegung von ca. 85 % sind auch Domänen erkennbar, in denen die Pentacen-Moleküle vertikal orientiert sind. Bei einer Substrattemperatur oberhalb von 55 °C tritt die horizontale Phase nicht auf. Stattdessen bildet sich eine Phase, in der alle Pentacen-Moleküle aufrecht auf der C_{60} -Oberfläche stehen. Letztere stellt die thermodynamisch stabilste Orientierung von Pentacen auf einer Oberfläche dar, so dass diese unter thermodynamischer Kontrolle gebildet wird.¹⁹⁰ Die Oberflächenphase, in der die Pentacen-Moleküle horizontal orientiert sind, entsteht unter kinetischer Kontrolle.

Theoretische Untersuchung des Grenzflächenwachstums Schließlich wurde der Wachstumsmechanismus von Pentacen auf C_{60} (001) theoretisch durch eine MD-Simulation nachvollzogen.¹⁸⁶ Die Deposition von Pentacen auf der C_{60} -Oberfläche wurde bei 500 K dadurch simuliert, dass alle 250 ps ein weiteres Pentacen-Molekül in die Simulationsbox hinzugefügt wurde.ⁱ Bei niedriger Oberflächenbelegung sind die Pentacen-Moleküle horizontal auf der C_{60} -Oberfläche orientiert, so dass die π - π -Wechselwirkung zwischen Pentacen und C_{60} maximal ist. Ab einer kritischen Oberflächenbelegung von 0.6 Monolagen ist eine kollektive Reorientierung der Pentacen-Moleküle zu beobachten, in der der Übergang zwischen horizontaler und vertikaler Orientierung erfolgt. Dies resultiert aus der Zunahme der π - π -intra-Schicht-Wechselwirkung der Pentacen-Moleküle, welche konsistent ist mit der Tatsache, dass die vertikale Oberflächenorientierung der thermodynamisch stabilsten Modifikation entspricht. Gleichzeitig nimmt die Wechselwirkung zwischen der Pentacen- und der C_{60} -Schicht ab. Ein ähnlicher Mechanismus wurde für die Bildung der zweiten und dritten Monolage beobachtet: Zunächst liegen die Pentacen-Moleküle flach auf dem Pentacen-Substrat. Danach erfolgt – ab einer kritischen Oberflächenbelegung – die kollektive Reorientierung hin zur vertikalen Ausrichtung.

4.2.2 Elektronische Struktur der Pentacen- C_{60} -Grenzfläche

Die elektronische Struktur der Pentacen- C_{60} -Grenzfläche wurde in verschiedenen Studien photoelektronenspektroskopisch (UPS und XPS) und theoretisch untersucht.¹⁷⁵⁻¹⁷⁸

Au/Pentacen/ C_{60} und Au/ C_{60} /Pentacen Bringt man zuerst Pentacen (102 nm) und anschließend C_{60} (50 nm) auf ein Goldsubstrat auf, so beträgt der VLS 0.11 eV (positive Polarisation von Pentacen, negative Polarisation von C_{60}). Bei umgekehrter Depositionsreihenfolge (zuerst 26 nm C_{60} , anschließend 102 nm Pentacen) beträgt der VLS 0.07 eV, jedoch mit *umgekehrter Polarisation* (positive Polarisation von C_{60} und negative Polarisation von Pentacen).¹⁷⁵ Somit ist die Größe des VLS und die Richtung des Oberflächendipols abhängig von der Depositionsreihenfolge der beiden organischen Halbleiter.ⁱⁱ Die Analyse des C1s-XPS-Spektrums im ersten Fall (Au/Pentacen/ C_{60}) bestätigte eine negative (positive) Polarisation der C_{60} -(Pentacen-)Moleküle an der Grenzfläche, wobei dieser auf eine Umverteilung der Ladung und nicht explizit auf einen Ladungstransfer vom Pentacen

ⁱDies entspricht einer (unphysikalisch hohen) Depositionsrate von $0.5 \cdot 10^9$ Å/s, welche jedoch nötig war, um die Simulation in endlicher Zeit durchführen zu können.

ⁱⁱDie Verschiebung des Vakuumniveaus Δ gibt die Veränderung des VLS nach der Deposition an: Wird das Vakuumniveau durch Deposition angehoben, ist Δ positiv.¹ Da die Depositionsreihenfolge in beiden Fällen verschieden ist, entspricht das in beiden Fällen gleiche Vorzeichen im ersten Fall einer positiven und im zweiten Fall einer negativen Polarisation von Pentacen (bzw. umgekehrt für C_{60}).

zum C_{60} zurückgeführt wurde. Im zweiten Fall (Au/ C_{60} /Pentacen) wurde eine umgekehrte Polarisation gefunden. Weiterhin wurden die Energieunterschiede Δ_{HOMO} bzw. Δ_{LUMO} zwischen Pentacen und C_{60} vermessen. Diese betragen 1.3 bzw. 0.9 eV (Au/Pentacen/ C_{60}) bzw. 1.5 bzw. 1.1 eV (Au/ C_{60} /Pentacen). Die Abhängigkeit von der Depositionsreihenfolge wurde als Hinweis auf die in beiden Fällen verschiedene Ladungsumverteilung verstanden. Es wurden keine Untersuchungen zur Grenzflächenmorphologie durchgeführt.

Pentacen/ C_{60} -Bilayer Die Morphologie der Pentacen/ C_{60} -Bilayer-Grenzfläche auf einem ITO/PEDOT-PSS-Substrat wurde von Salzmann *et al.*¹⁷⁶ untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass Pentacen aufrecht auf dem Substrat aufwächst, so dass bei Deposition von C_{60} eine Pentacen- C_{60} -Grenzfläche entsteht, bei der die Pentacen-Moleküle vertikal orientiert sind. Induziert durch die Struktur der Pentacen-Schicht wachsen die C_{60} -Moleküle in der hexagonal dichtesten Packung auf, wobei das Wachstum entlang c^* erfolgt.^{191,192} Auch hier wurde die elektronische Struktur durch Photoelektronenspektroskopie (UPS) charakterisiert: Δ_{HOMO} und Δ_{LUMO} betragen 1.45 bzw. 1.05 eV. Für Au/Pentacen(128 Å)/ C_{60} (16 Å) wurde ein gemeinsames Vakuumniveau (kein VLS) identifiziert; erst bei einer C_{60} -Schichtdicke von 64 Å beträgt dieser 0.15 eV.

Wachstumsmechanismus von C_{60} auf Pentacen Die AFM-Analyse des Wachstums von C_{60} auf einer Pentacen-Oberfläche, an der die Pentacen-Moleküle vertikal orientiert sind, zeigte, dass kein Schichtwachstum der verschiedenen C_{60} -Schichten erfolgt.¹⁷⁷ Stattdessen bilden sich isolierte C_{60} -Cluster (Durchmesser ~ 40 nm), deren Lücken sich im Zuge weiterer C_{60} -Deposition schließen. Δ_{HOMO} beträgt analog zu Au/ C_{60} /Pentacen und PEDOT-PSS/ITO/Pentacen(aufrecht)/ C_{60} 1.46 eV.

Theoretische Untersuchungen zum Grenzflächendipol Schließlich wurde der Grenzflächendipol der in Abb. 4.2 (rechts) dargestellten planaren Pentacen (01-1): C_{60} (001) Grenzfläche mit Hilfe verschiedener theoretischer Methoden (DFT, MP2, VB/HF und MEⁱ) untersucht.¹⁷⁸ Zunächst konnte anhand von QM-Rechnungen für ein koplanares Pentacen- C_{60} -Modell dimer (vgl. Abb. 4.1a) gezeigt werden, dass das Dipolmoment für Abstände größer als 3 Å durch Polarisierungseffekte dominiert wird. Bei kleinerem Abstand tritt ein partieller Ladungstransfer (ca. $0.1 e^-$) auf, welcher das Dipolmoment des Dimers dominiert. Jedoch wurde die Bindungsenergie des Dimers nicht untersucht, so dass keine Aussage darüber gemacht werden kann, ob der Oberflächendipol im Gleichgewichtsabstand durch partiellen Ladungstransfer oder Polarisation verursacht wird. Findet kein partieller Ladungstransfer statt, so wird das Dipolmoment im Dimer durch das Pentacen-Molekül induziert. Eine Polarisation in umgekehrter Richtung (Pentacen durch C_{60}) findet nicht statt. Weiterhin wurde die Abhängigkeit des Oberflächendipols von der relativen Lage von C_{60} auf einer Pentacen-Oberfläche auf ME-Theorieniveau untersucht: Je nach Lage des C_{60} auf der darunterliegenden Pentacen-Oberfläche wechselwirkt das C_{60} -Molekül mit

ⁱVB/HF (*Valence Bond/Hartree-Fock*) ist eine semiempirische Methode, die auf einem Fragmentorbital-Ansatz basiert. Damit ist die Zuordnung von Ladungen (ähnlich der *constrained*-DFT-Methode) auf einzelne Fragmente unter Relaxation der Elektronendichte aller Moleküle im System möglich, so dass hier insbesondere der Effekt des partiellen Ladungstrfers auf den Grenzflächendipol studiert werden kann.¹⁹³ Im Mikroelektrostatik-Ansatz (ME) wird die Elektronendichte der einzelnen Moleküle in ihre Multipolkomponenten zerlegt und die Wechselwirkung auf Basis von Multipolen und punktzentrierten, anisotropen Polarisierbarkeiten untersucht. Dadurch ist die Untersuchung größerer Strukturen möglich, auf die (semiempirische) quantenmechanische Methoden nicht mehr angewendet werden können. Es können sowohl der Grund- als auch der CT-Zustand untersucht werden. Insbesondere können die Beiträge der einzelnen Multipolkomponenten (Ladung-Dipol, Ladung-induzierter Dipol, Ladung-Quadrupol, usw.) zur Stabilisierung des CT-Zustands berechnet werden.

4 Untersuchungen an der Pentacen-C₆₀-Grenzfläche

der π -Elektronendichte oder den (partiell) positiv geladenen H-Atomen, so dass das C₆₀-Molekül *entweder* positiv *oder* negativ polarisiert wird. Nicht untersucht wurden hingegen weitere Orientierungen von Pentacen auf der C₆₀-Oberfläche sowie die Abhängigkeit der Dimer-Eigenschaften von der Einbettung in einen größeren Grenzflächencluster (z.B. auf QM/MM-Ebene).

4.2.3 Organische Pentacen-C₆₀-Solarzellen

Experimentelle Untersuchungen Der photovoltaische Effekt von Pentacen-C₆₀-OPV-Zellen wurde sowohl in der PHJ- als auch in der BHJ-Grenzflächenkonfiguration untersucht.^{95,179–182} Daneben wurde die Zelldegradation¹⁹⁴ untersucht und es wurden Studien zur Steigerung der Performance durch Stapelung mehrerer Zellen durchgeführt.¹⁹⁵ Die erreichten Werte für V_{OC} , J_{SC} und η betragen jeweils zwischen 0.35-0.43 V, 3-14.7 mA/cm² und 0.6-2.7%. Interessant ist, dass in allen Systemen – trotz unterschiedlicher Schichtdicken, Prozessbedingungen und Zusammensetzungen – eine vergleichbare Kurzschlussspannung V_{OC} erreicht wird. Dies ist ein Hinweis darauf, dass V_{OC} in erster Näherung durch den Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO von Pentacen und C₆₀ (~ 0.4 eV, aus UPS-Daten und optischer Bandlücke) approximiert werden kann.^{85,196} Hingegen ist eine große Streuung von J_{SC} zu beobachten. J_{SC} wird (unter anderem) durch die Rate, mit der das CT-Exciton in freie Ladungsträger zerfällt und deren Mobilität in der Donor- und Akzeptor-Schicht beeinflusst, so dass dieser Parameter stark abhängig ist von der Morphologie des Systems. Dies konnte durch Variation der Depositionsrate von Pentacen bei der Herstellung der OPV-Zelle gezeigt werden:¹⁸¹ Hier wurde eine Vergrößerung von J_{SC} bei *langsamerer* Pentacen-Deposition beobachtet. Zusätzliche AFM-Aufnahmen bestätigten eine homogenere Pentacen-Morphologie, mit einer größeren Pentacen-Kristalliten und einer glatteren Oberflächenstruktur.

Drift-Diffusions-Simulationen Durch die Simulation der OPV-Zelle im Rahmen eines eindimensionalen Drift-Diffusions-Modells konnte gezeigt werden, dass die Quantenausbeute der Konversion der Excitonen zu freien Ladungsträgern 87% beträgt.⁹⁵ Daraus wurde geschlossen, dass die Ladungstrennung an der Pentacen-C₆₀-Grenzfläche effizient erfolgen sollte. Bedingt durch den eindimensionalen Ansatz wurden die explizite Morphologie der Grenzfläche und die Raten der einzelnen Elementarprozesse (Bildung und Rekombination des CT-Excitons sowie Migration der Ladungsträger) nicht berücksichtigt. Diese sind durch die Abhängigkeit der Elementarraten von Transferintegral, Reorganisationsenergie und ΔE (s. Gl. 2.26) jedoch abhängig von der Grenzflächenmorphologie. Um zu untersuchen, ob die gewählte Näherung gerechtfertigt ist, werden in diesem Kapitel die entsprechenden Raten für zwei verschiedene Grenzflächenmorphologien explizit berechnet und verglichen werden.

4.2.4 Weitere theoretische Untersuchungen

Sowohl die elektronische Struktur der Pentacen-C₆₀-Grenzfläche im Grundzustand als auch die Energetik und Kinetik des CT-Excitons wurden theoretisch untersucht.^{113,127,178}

Energetik des CT-Excitons Auf Grund des großen Dipols des CT-Excitons und der damit verbundenen starken Wechselwirkung der Umgebung müssen bei der Berechnung der Energie des CT-Excitons in verschiedenen Konformationen i) die Umgebungspolarisation und deren Stabilisierung des CT-Excitons und ii) die anisotrope Polarisierbarkeit der Umgebung berücksichtigt werden.¹²⁷ Unter Verwendung eines mikroelektrostatischen (ME)

Ansatzes¹⁹⁷ wurde die Coulomb-Energie des CT-Excitons an der Pentacen (001):C₆₀ (001)- und an der Pentacen (01-1):C₆₀ (001)-Grenzfläche berechnet (s. Abb. 4.2).ⁱ Es konnte gezeigt werden, dass das CT-Exciton an der liegenden Grenzfläche um 0.59 eV stabiler ist als an der stehenden Grenzfläche (s. Abb. 4.2 zur Definition von liegend oder stehend). Die stärkere Stabilisierung folgt aus dem kleineren Abstand zwischen Pentacen und C₆₀ an der liegenden Grenzfläche. Weiterhin wurden Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität der einzelnen Moleküle in den verschiedenen Grenzflächenlagen ermittelt, in dem die Coulomb-Energie von Elektron und Loch für verschiedene Lagen berechnet wurde. Es wurde eine höhere Triebkraft für Dissoziation des CT-Excitons an der liegenden Grenzfläche gefunden, welches aus dem Quadrupol-Feld der Pentacen-Moleküle (dies stellt das niedrigste nichtverschwindende elektronische Moment von Pentacen und C₆₀ dar) resultiert. Schließlich wurde ein VLS von -0.1 eV (stehend) bzw. -0.1 eV (liegend) berechnet.

Raten für Excitonendissoziation und -rekombination Am Beispiel eines Pentacen-C₆₀-Dimers in verschiedenen Konformationen wurden die Raten der Bildung des CT-Zustands sowie dessen Dissoziation in den Grundzustand unter Verwendung der Marcus-Theorie berechnet.¹¹³ Es wurden zwei verschiedene Orientierungen (vgl. Abb. 4.1a und 4.1b) verglichen, wobei die Abhängigkeit der Raten sowohl vom Abstand zwischen beiden Molekülen als auch von der Verschiebung des Pentacens entlang der langen und kurzen Molekülachse untersucht wurde. Es konnte gezeigt werden, dass die Raten wegen der Variation der beiden Parameter Transferintegral und ΔE von der relativen Orientierung der Moleküle abhängen. Weiterhin wurde eine hohe Rekombinationsrate für das CT-Exciton in der planaren Konfiguration (Pentacen liegt flach auf C₆₀) gefunden (10^{11} - 10^{13} Hz), so dass in dieser Konfiguration die Rekombination des CT-Excitons in den Grundzustand schneller erfolgen könnte als die Migration von Loch und Elektron weg von der Grenzfläche. Dies wurde weiterhin als mögliche Ursache für die bis zu 5x geringere Grenzstromdichte J_{SC} in Pentacen-C₆₀-Zellen in der BHJ-Konfiguration interpretiert, da hier – im Gegensatz zur PHJ-Konfiguration – vermehrt Pentacen-Moleküle flach auf der C₆₀-Oberfläche liegen könnten. Es wurde jedoch auf die Berechnung des Einflusses der Umgebungspolarisation auf die Stabilisierung des CT-Excitons verzichtet. Weiterhin wurde die CT-Energie als Coulomb-Energie zwischen Punktladungen von Radikalkation und -anion berechnet. Dies ist nur dann zulässig, wenn das CT-Exciton als klassisches Elektronen-Loch-Paar beschrieben werden kann und wird im zweiten Teil dieses Kapitels untersucht werden.

4.3 Zu untersuchende Fragestellungen

In diesem Kapitel sollen die Eigenschaften der Pentacen-C₆₀-Grenzfläche untersucht werden. Es wird insbesondere auf die Berechnung des Grenzflächendipols, dessen Entstehungsmechanismus und den daraus resultierenden VLS in Abhängigkeit von der Pentacen-Orientierung auf der C₆₀-Oberfläche eingegangen werden. Anschließend werden die OPV-Eigenschaften des Systems untersucht werden. Hierzu sollen Energetik und Kinetik des CT-Excitons in Abhängigkeit von der Orientierung von Pentacen auf der C₆₀-Oberfläche berechnet werden, um eine Aussage darüber zu machen, welche Orientierung eine effiziente Dissoziation des CT-Excitons in freie Ladungsträger zur Folge hat. Dies wird mit den oben dargestellten morphologischen Untersuchungen zu Pentacen-C₆₀-Solarzellen verglichen werden.

ⁱDiese entsprechen den in diesem Kapitel verwendeten Morphologien, so dass die hier erhaltenen Ergebnisse direkt vergleichbar sind. Die beiden Grenzflächenmorphologien sind in Abb. 4.2 abgebildet.

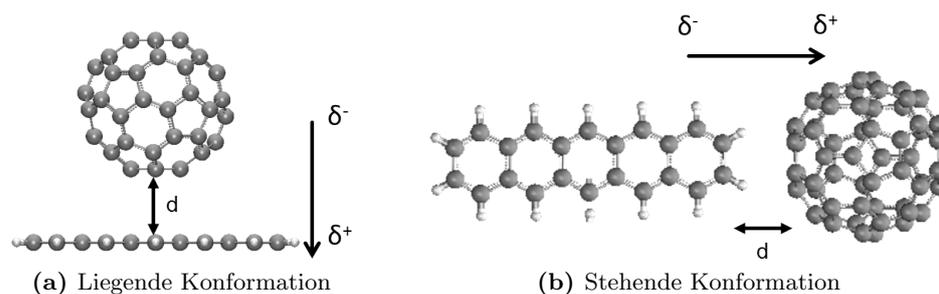


Abbildung 4.1: a) Liegende Pentacen- C_{60} -Konformation: Beide Moleküle sind so ausgerichtet, dass der zentrale Sechsring des Pentacens über einem Sechsring des C_{60} -Moleküls liegt (C_s -Symmetrie). d bezeichnet den Abstand zwischen der π -Ebene des Pentacens und der durch die Atome des nächsten Sechsrings von C_{60} definierten Ebene.

b) Stehende Pentacen- C_{60} -Konformation: Das Pentacen-Molekül ist so orientiert, dass die H-Atome über zwei gegenüberliegenden C-Atomen eines Sechsrings von C_{60} zu liegen kommen (C_s -Symmetrie). d bezeichnet den Abstand zwischen den C-Atomen des obersten 6-Rings von C_{60} und den benachbarten H-Atomen des Pentacens.

4.4 Beschreibung der verwendeten Modellstrukturen und Grenzflächenmorphologien

Die Komplexität des Pentacen- C_{60} -Grenzflächenmodells wurde von der Studie von Dimeren bis hin zu idealisierten Grenzflächen, bei denen Polarisierungseffekte auf MM-Ebene berücksichtigt wurden, schrittweise erhöht, um die Einflüsse der verschiedenen Faktoren auf den Grenzflächendipol zu studieren.

Modelldimere Zunächst wurde die Wechselwirkung zwischen Pentacen und C_{60} auf Basis zweier Modelldimere in der Gasphase untersucht. Diese sind in Abb. 4.1 dargestellt und repräsentieren zwei mögliche Orientierungen von Pentacen auf einer planaren C_{60} -Oberfläche: In Abb. 4.1a liegt das Pentacen-Molekül flach auf C_{60} . Beide Moleküle sind so orientiert, dass der mittlere Sechsring des Pentacens koplanar über einem Sechsring von C_{60} zu liegen kommt. Dieses Dimer wird als „liegende“ Konformation bezeichnet werden. In Abb. 4.1b steht das Pentacen-Molekül aufrecht auf C_{60} und ist so orientiert, dass die H-Atome über zwei gegenüberliegenden C-Atomen eines Sechsrings von C_{60} zu liegen kommen. Dies wird als „stehende“ Konformation bezeichnet werden.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass höchstwahrscheinlich keines der beiden Modelldimere *in genau dieser Form* an amorphen oder teilkristallinen Grenzflächen auftritt. Nichtsdestotrotz trägt deren Analyse dazu bei, ein genaueres Verständnis der Wechselwirkung zu entwickeln, da sie zwei Grenzfälle der an amorphen Grenzflächen möglichen Pentacen- C_{60} -Orientierungen darstellen.

Idealisierte Grenzflächenmorphologien Die beiden in Abb. 4.2 dargestellten Strukturen stellen den nächsten Schritt in Richtung einer realistischeren Beschreibung der Pentacen- C_{60} -Grenzflächenmorphologie dar. Sie wurden Ref. 127 entnommen. Beide Morphologien unterscheiden sich bezüglich der Orientierung der Pentacen-Moleküle auf der C_{60} (001) Oberfläche: Im ersten Fall ist die Langachse der Pentacene parallel zur C_{60} -Oberflächennormalen ausgerichtet, so dass die C–H-Bindungen in Richtung der C_{60} -Moleküle zeigen (s. Abb. 4.2, links). Im Folgenden wird diese Grenzflächenorientierung als „aufrecht“ bezeichnet werden. Im zweiten Fall ist die lange Achse der Pentacene parallel zur C_{60} -

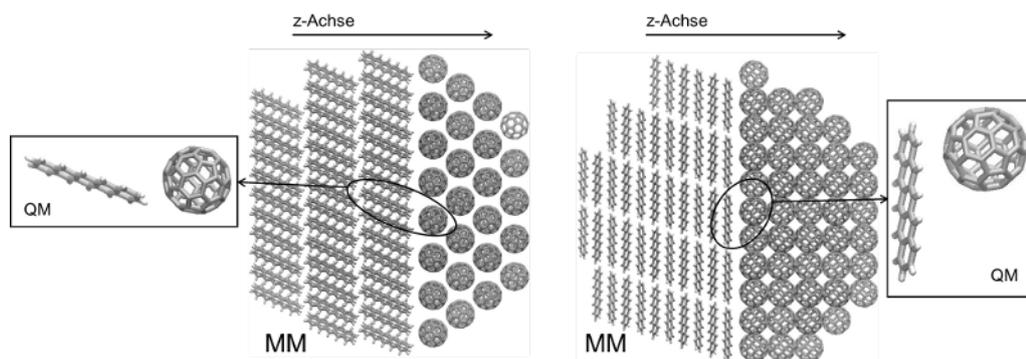


Abbildung 4.2: In den QM/MM-Simulationen verwendete Pentacen- C_{60} -Grenzflächenmorphologien (links: Pentacen (001) : C_{60} (001) = „aufrecht“, rechts: Pentacen (01-1) : C_{60} (001) = „liegend“). Beide Morphologien repräsentieren Grenzfälle der möglichen Orientierungen von Pentacen auf einer C_{60} -Oberfläche. Die Pentacen- C_{60} -Dimere rechts und links der Grenzflächenmorphologien befinden sich im QM-Raum der QM/MM-Simulationen. Alle verbleibenden Moleküle werden auf MM-Ebene beschrieben.

Oberfläche ausgerichtet und die Pentacen-Moleküle liegen flach auf der C_{60} -Oberfläche (s. Abb. 4.2, rechts). Diese Morphologie wird im Folgenden als „liegend“ bezeichnet werden.

Die aufrechte bzw. liegende Orientierung der Pentacen-Moleküle entspricht der (001) bzw. (01-1) Oberfläche des Pentacen-Einkristalls.¹⁹⁸ Beide repräsentieren Extremfälle der möglichen Orientierungen, die ein Pentacen-Molekül auf einer planaren C_{60} -Oberfläche einnehmen kann. Die (001) Oberfläche ist die energetisch günstigste Kristalloberfläche des Pentacen-Einkristalls, so dass davon auszugehen ist, dass diese Orientierung bevorzugt an Korngrenzen auftreten sollte.¹⁹⁰ Die (01-1) Oberfläche wurde gewählt, um den Einfluss der Exposition der negativ geladenen π -Orbitale auf die elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche zu illustrieren.¹²⁷ Daneben sei darauf hingewiesen, dass beide Pentacen- C_{60} -Orientierungen experimentell auftreten: Beispielsweise kann eine planare Orientierung dann realisiert werden, wenn C_{60} auf Pentacen, welches planar auf einer Ag (111) Oberfläche (oder anderen organischen Substraten) liegt, aufgedampft wird.¹⁸⁴ Scheidet man Pentacen aus der Gasphase auf einer dichtgepackten C_{60} -Oberfläche ab, so bildet sich die Grenzfläche in der aufrechten Orientierung.^{176,181,184–186} Es muss jedoch beachtet werden, dass realistische Grenzflächen einen höheren Unordnungsgrad als das hier verwendete Modell aufweisen sollten. Nichtsdestotrotz liefert die Analyse der beiden idealisierten Grenzflächenmorphologien einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der elektronischen Eigenschaften der Pentacen- C_{60} -Grenzfläche. Den nächsten logischen Schritt würde die Untersuchung einer amorphen Pentacen- C_{60} -Grenzfläche darstellen. Darauf wird jedoch für das Pentacen- C_{60} -System verzichtet werden. Stattdessen werden die Eigenschaften einer amorphen Grenzfläche in Kap. 7 am Beispiel von Sexithiophen- C_{60} diskutiert werden.

4.5 Idealierte Grenzflächenstrukturen: Wahl des QM- und MM-Raums

Für die beiden in Abb. 4.2 dargestellten Morphologien wurden Rechnungen auf QM/MM-Niveau durchgeführt. Im QM-Raum des Modells befinden sich jeweils ein Pentacen- und ein C_{60} -Molekül. Alle übrigen Moleküle, deren Schwerpunkt innerhalb eines Radius von 30 Å um den Schwerpunkt des QM-Dimers liegt, werden auf MM-Ebene berücksichtigt.

Testrechnungen mit größeren Abständen zeigen, dass weiter entfernte Moleküle keinen Einfluss mehr auf das auf das QM-Dimer wirkende elektrostatische Potenzial haben.

Auf Grund der hohen Symmetrie der auf den Kristallstrukturen von Pentacen und C_{60} basierenden Grenzflächenmorphologie wurde die QM/MM-Betrachtung auf jeweils ein QM-Dimer beschränkt. Diese sind in Abb. 4.2 jeweils rechts und links dargestellt.

Geometrische Eigenschaften der Dimere Im QM-Dimer der aufrechten Grenzfläche steht das Pentacen-Molekül nahezu senkrecht auf der C_{60} -Oberfläche: Der Winkel zwischen der langen Pentacen-Molekülachse und der Oberflächennormalen beträgt 24° . Weiterhin zeigen dessen H-Atome in Richtung von C_{60} und es ist so orientiert, dass die molekulare Polarisierbarkeit parallel zur Oberflächennormalen maximal ist. Der Abstand der Massenschwerpunkte der beiden Moleküle beträgt 13.7 \AA .

Im QM-Dimer der liegenden Grenzfläche liegt das Pentacen-Molekül auf der C_{60} -Oberfläche: Der Winkel zwischen der langen Pentacen-Molekülachse und der Oberflächennormalen beträgt 89° mit einem Schwerpunktsabstand von 8.4 \AA , so dass davon auszugehen ist, dass beide Moleküle durch den geringeren Abstand stärker in Wechselwirkung treten. Hier ist das Pentacen-Molekül so orientiert, dass dessen Polarisierbarkeit in Richtung der Oberflächennormalen minimal ist.

Abschätzung des Dipolmoments des CT-Excitons Findet ein ganzzahliger Ladungstransfer vom Pentacen zum C_{60} statt, so sind im aufrechten Fall die Schwerpunkte der beiden Ladungen weiter voneinander entfernt als im liegenden Fall. Dies hat eine geringere Coulomb-Anziehung zwischen den beiden Ladungen zur Folge. Bedingt durch den größeren Abstand im stehenden Fall hat das entsprechende CT-Exciton ein größeres Dipolmoment. Nimmt man an, dass sich das Elektron (Loch) im Schwerpunkt von C_{60} (Pentacen) befindet, so beträgt das Dipolmoment des CT-Excitons $40/66 \text{ D}$ (liegend/stehend). Auf Grund des großen Dipolmoments ist in beiden Fällen davon auszugehen, dass die Umgebung durch das CT-Exciton massiv polarisiert wird. Diese wird im Rahmen eines polarisierbaren Kraftfelds auf MM-Ebene berücksichtigt werden. Weiterhin unterscheiden sich beide Dimere bezüglich der den Nachbarmolekülen exponierten Oberfläche. Letztere kann als Conolly-Oberfläche abgeschätzt werden.¹⁶² Mit einem Solvensradius von 2 \AA und einer Punktdichte von 15 \AA^{-2} erhält man für das QM-Dimer in der stehenden (liegenden) Konformation eine Oberfläche von $608 (565) \text{ \AA}^2$ und es kann angenommen werden, dass das CT-Exciton an beiden Grenzflächen eine unterschiedliche Stabilisierung durch die Umgebung erfährt.

4.6 MM-Repräsentation von Pentacen und C_{60}

Ein Molekül ist auf QM-Niveau eindeutig durch seine Elektronendichte bestimmt. Im Gegensatz dazu ist keine *eindeutige* Beschreibung auf MM-Ebene möglich: Beispielsweise erhält man für das Dipolmoment zweier (gleich großer, aber entgegengesetzt geladener) Punktladungen denselben Wert wenn die jeweiligen Ladungen halbiert und der Abstand zwischen beiden Punktladungen verdoppelt wird. Im Rahmen des hier verwendeten QM/MM-Ansatzes mit elektrostatischer Einbettung ist es besonders wichtig, dass die elektrostatischen Eigenschaften der beteiligten Moleküle möglichst exakt reproduziert werden, da diese zur Polarisation des QM-Dimers verwendet werden. Als MM-Modell wurden entweder statische, atomzentrierte Punktladungen oder ein polarisierbares Kraftfeld verwendet.

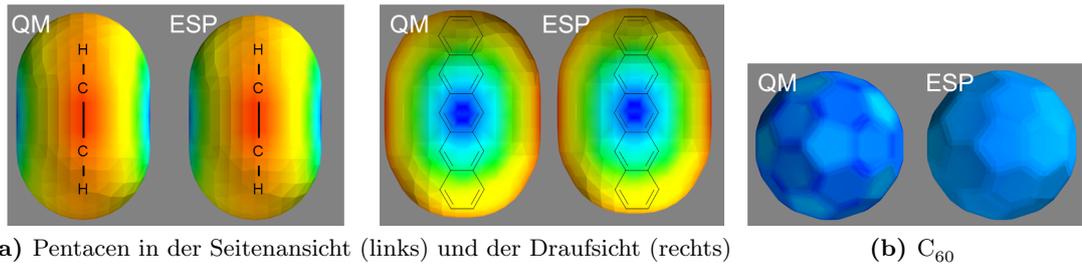


Abbildung 4.3: a,b) Vergleich zwischen MM- und QM-Repräsentation von Pentacen und C_{60} : In beiden Fällen stimmt das elektrostatische Potenzial der Elektronendichte gut mit dem aus den atomzentrierten ESP-Ladungen berechneten Potenzial überein, so dass beide Moleküle auf MM-Ebene durch atomzentrierte ESP-Ladungen ersetzt werden können. Blautöne (Rottöne) repräsentieren ein negatives (positives) elektrisches Potenzial.

Statische MM-Ladungen Jedes Pentacen- bzw. C_{60} -Molekül wurde durch jeweils 36 bzw. 60 atomzentrierte Punktladungen (ESP-Ladungen) ersetzt. Die ESP-Ladungen wurden so konstruiert, dass sie das elektrostatische Potenzial des Moleküls möglichst exakt reproduzieren.¹⁵¹ Durch die hohe Symmetrie (D_{2h} bzw. I_h) der beiden Moleküle ist die Flexibilität der Methode teilweise eingeschränkt. Abb. 4.3a zeigt das elektrostatische Potenzial der Elektronendichte (BP86/TZVP, jeweils links) von Pentacen im Vergleich zum elektrostatischen Potenzial der atomzentrierten ESP-Ladungen (jeweils rechts) in zwei verschiedenen Ansichten (links: Blickrichtung entlang der Langachse; rechts: Blickrichtung auf die π -Ebene). Eine blaue (rote) Farbkodierung entspricht einem negativen (positiven) Wert des elektrostatischen Potentials. Ober- und unterhalb der Molekülebene ist der Wert des Potentials durch das π -System negativ; in der Molekülebene ist es durch die H-Atome positiv. Das Potenzial der ESP-Ladungen stimmt gut mit dem Potenzial der Elektronendichte überein, was zeigt, dass die ESP-Repräsentation des Pentacen-Moleküls eine gute Beschreibung der elektrostatischen Eigenschaften von Pentacen liefert.

Auch für C_{60} (s. Abb. 4.3b) gilt, dass QM- und ESP-Potenzial gut übereinstimmen. Durch die nach außen exponierte π -Dichte von C_{60} trägt das vom Molekül erzeugte Potenzial ein negatives Vorzeichen, welches wegen der ikosaedrischen Symmetrie in guter Näherung als isotrop angesehen werden kann.

Polarisierbares MM-Modell In diesem Modell wird die Elektronendichte eines Moleküls als Multipolentwicklung dargestellt. Hierzu wird für jedes Atom anhand der Elektronendichte eine Ladung, ein Dipol und ein Quadrupol berechnet. Das elektrostatische Potenzial des Gesamtmoleküls ergibt sich aus der Superposition aller atomzentrierten Multipole.

Das erste nichtverschwindende Moment des Pentacens ist das Quadrupolmoment. Die von Null verschiedenen Komponenten des zweiten Moments der Elektronendichte betragen $(\Theta_{xx}, \Theta_{yy}, \Theta_{zz}) = (10.1, 7.4, -17.4)$ (in ea_0^2), wobei das Pentacen-Molekül gemäß seiner Hauptachsen ausgerichtet ist. Aus der Multipolentwicklung der Elektronendichte erhält man in exzellenter Übereinstimmung $(\Theta_{xx}, \Theta_{yy}, \Theta_{zz}) = (10.1, 7.5, -17.6)$ (in ea_0^2). Daneben müssen im Rahmen des polarisierbaren MM-Modells auch die Polarisierbarkeitstensenoren α von Pentacen und C_{60} korrekt reproduziert werden. Die isotrope Polarisierbarkeit von C_{60} beträgt $\frac{1}{3}\text{tr}(\alpha) = 86 \text{ \AA}^3$ auf AMOEBA-Theorieniveau. Dies stimmt gut mit dem TD-DFT-Wert von 79 \AA^3 (B3-LYP/TZVP-Theorieniveau) überein. Die Polarisierbarkeit

von Pentacen ist anisotrop und die auf QM- und AMOEBA-Theorieniveau berechneten Polarisierbarkeitstensoren lauten:

$$\alpha_{\text{AMOEBA}} = \begin{pmatrix} 49 & 0 & 0 \\ 0 & 46 & 0 \\ 0 & 0 & 28 \end{pmatrix} \quad \alpha_{\text{QM}} = \begin{pmatrix} 93 & 0 & 0 \\ 0 & 37 & 0 \\ 0 & 0 & 17 \end{pmatrix}. \quad (4.1)$$

Die Elemente (1,1), (2,2) und (3,3) des Tensors entsprechen jeweils der Polarisierbarkeit entlang der langen, der kurzen Molekülachse und durch das π -System hindurch. Während die Komponenten (2,2) und (3,3) auf AMOEBA-Niveau gut mit den QM-Werten übereinstimmen, wird die Polarisierbarkeit entlang der langen Achse um Faktor 1.9 unterschätzt. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich dies hauptsächlich auf die Stabilisierung des CT-Excitons auswirkt, da dieses seine Umgebung stark polarisiert. Jedoch kann zum aktuellen Zeitpunkt noch keine Aussage darüber gemacht werden, ob dies eine zu starke oder zu geringe Stabilisierung des CT-Excitons zur Folge hat, da die Polarisation des Festkörpers eine komplexe Funktion der Polarisation der einzelnen Moleküle ist, welche wiederum von der Lage der Moleküle zueinander abhängt. Deshalb wird das AMOEBA-Polarisationsmodell im folgenden Abschnitt anhand quantenmechanischer Berechnungen validiert werden.

4.7 Validierung des AMOEBA-Polarisationsmodells anhand QM-Rechnungen

Um zu überprüfen, ob die Unterschätzung der Polarisierbarkeit von Pentacen entlang der langen Achse durch geschickte Fehlerkompensation im Polarisationsmodell korrigiert werden kann, wird im Folgenden die Polarisation der ersten Koordinationssphäre des CT-Excitons auf QM-Ebene berechnet und mit den aus dem AMOEBA-Modell erhaltenen Werten verglichen werden.

Berechnung der Umgebungspolarisation auf QM-Niveau Hierzu wurde ein „inverser QM/MM-Ansatz“ⁱ gewählt: Die beiden Moleküle, auf denen sich das CT-Exciton befindet, wurden auf MM-Ebene durch ESP-Ladungen von Radikalkation (Pentacen) und Radikalanion (C_{60}) ersetzt. Die Moleküle in der ersten Koordinationssphäre des CT-Excitons wurden auf QM-Ebene (BP86/SV) beschrieben. Nun wurde die Elektronendichte im Feld der ESP-Ladungen im Zentrum berechnet, so dass die Polarisation der Umgebung durch das CT-Exciton erhalten wurde. Anschließend wurden die Eigenschaften des Dimers, welches das CT-Exciton trägt, durch einen „normalen“ QM/MM-Ansatz berechnet. Hierzu wurde die Umgebungspolarisation des inversen QM/MM-Modells durch eine Multipolapproximation in jeweils atomzentrierte Punktladungen und Dipole umgewandelt und diese wurden als MM-Umgebung im „normalen“ QM/MM-Ansatz verwendet. Die Dimer-Eigenschaften (Dipolmoment, $\Delta_{\text{HOMO}}^{\text{LUMO}}$ und Anregungsenergie ϵ) dienen im Folgenden als Referenzwerte.

Berechnung der Umgebungspolarisation auf Kraftfeld-Niveau Das Dimer, auf dem sich das CT-Exciton befindet, wurde durch ESP-Ladungen ersetzt. Alle Moleküle der ersten Koordinationssphäre wurden durch ihre AMOEBA-Parameter (jeweils atomzentrierte Punktladungen, Dipole, Quadrupole und isotrope Polarisierbarkeiten) beschrieben.

ⁱDurch die Bezeichnung des Modells als „inverser QM/MM-Ansatz“ soll deutlich gemacht werden, dass hier der QM-Bereich nicht wie allgemein üblich in ein Punktladungsfeld eingebettet ist. Stattdessen befinden sich die Punktladungen im Zentrum des Modells, während die außenliegenden Moleküle auf QM-Niveau beschrieben werden.

Polarisationsmodell	$\Delta_{\text{HOMO}}^{\text{LUMO}}$	$\epsilon(\text{CT})$	μ_z	Polarisationsmodell	$\Delta_{\text{HOMO}}^{\text{LUMO}}$	$\epsilon(\text{CT})$	μ_z
QM	4.59	1.59	-58.4	QM	4.68	1.08	-30.0
AMOEBA- α	4.55	1.55	-55.5	AMOEBA- α	4.78	1.21	-30.2
AMOEBA	4.11	1.11	-56.2	AMOEBA	4.78	1.20	-30.4

(a) Pentacen (001): C_{60} (stehende Grenzfläche) (b) Pentacen (01-1): C_{60} (liegende Grenzfläche)

Tabelle 4.1: Eigenschaften des CT-Excitons ($\Delta_{\text{HOMO}}^{\text{LUMO}}$ [eV], Anregungsenergie $\epsilon(\text{CT})$ (ADC(2)/SV(P), [eV]) und z-Komponente des Dipolmoments des CT-Excitons [Debye]) in den mit verschiedenen Methoden erhaltenen Umgebungspolarisationen. Letztere wurde auf QM-, AMOEBA- und AMOEBA- α -Theorieniveau berechnet. AMOEBA- α bezeichnet das AMOEBA-Modell, indem die atomzentrierten isotropen Polarisierbarkeiten durch den molekularen Polarisierbarkeitstensor ersetzt wurden. $\epsilon(\text{CT})$ entspricht der Energiedifferenz zwischen Grund- und CT-Zustand in der Umgebungspolarisation des CT-Zustands.

Nun wurde die Polarisation der Umgebung durch das CT-Exciton auf Kraftfeldniveau berechnet und als MM-Umgebung im „normalen“ QM/MM-Ansatz verwendet. In dem mit AMOEBA- α bezeichneten Ansatz wurde statt atomzentrierter, isotroper Polarisierbarkeiten der auf QM-Ebene berechnete molekulare Polarisierbarkeitstensor verwendet. Dieser wurde gleichmäßig auf alle Atome von Pentacen bzw. C_{60} verteilt.¹²⁷

Ergebnisse Tab. 4.1 zeigt die Eigenschaften ($\Delta_{\text{HOMO}}^{\text{LUMO}}$, pseudo-Anregungsenergie $\epsilon(\text{CT})$ und Dipolmoment) des CT-Excitons in den auf verschiedenen Theorieniveaus (QM, AMOEBA, AMOEBA- α) berechneten Umgebungspolarisationsfeldern. Es sei darauf hingewiesen, dass $\epsilon(\text{CT})$ *nicht* der kompletten Anregungsenergie des Systems vom Grund- in den CT-Zustand entspricht. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde auf die Miteinbeziehung der Δ -Komponente (Energiedifferenz des Dimers im elektronischen Grundzustand im Polarisationsfeld des Grund- und CT-Zustands; s. Abb. 3.1) verzichtet. Jedoch kann durch Vergleich der pseudo-Anregungsenergie für die verschiedenen Polarisationsmodelle die Qualität des Modells sehr gut überprüft werden, da die Energie sehr empfindlich auf die Umgebungspolarisation reagiert.

Das Dipolmoment des CT-Excitons beträgt an der stehenden (liegenden) Grenzfläche ~ 56 (~ 30) D und zeigt gemäß der Lokalisation von Loch/Elektron auf Pentacen/ C_{60} vom C_{60} - zum Pentacen-Molekül. Durch die geringe Abhängigkeit von der Umgebungspolarisation wird deutlich, dass sich die *elektrostatischen Eigenschaften* des CT-Excitons hauptsächlich aus dessen Ladungsverteilung ergeben. Dies zeigt auch der Vergleich mit der Abschätzung des CT-Dipols als Elektron/Loch im Massenschwerpunkt von C_{60} /Pentacen (66 (40) D). Wird die räumliche Verteilung der Elektronendichte des CT-Excitons durch die Darstellung der beiden Moleküle durch ihre ESP-Ladungen berücksichtigt, so erhält man 58 (32) D für das Dipolmoment des CT-Excitons. Dies stimmt überraschend gut mit den auf ADC(2)-Niveau berechneten Werten für das Dipolmoment überein, was zeigt, dass die elektrostatischen Eigenschaften des CT-Excitons bereits sehr gut auf semi-klassischem Niveau beschrieben werden können.

Im Gegensatz dazu hängt $\epsilon(\text{CT})$ stark von der Beschreibung der Umgebungspolarisation ab. $\epsilon(\text{CT})$ beträgt im QM-Modell 1.59 (1.08) eV für das Dimer der stehenden (liegenden) Grenzfläche. An der stehenden Grenzfläche wird im AMOEBA-Modell $\epsilon(\text{CT})$ um 0.48 eV unterschätzt. Die Abweichung wird durch die Verwendung des exakten Polarisierbarkeitstensors (AMOEBA- α) behoben (1.55 vs. 1.59 eV). An der liegenden Grenzfläche stimmen

die auf AMOEBA und AMOEBA- α berechneten Werte (1.20 und 1.21 eV) gut mit dem Referenzwert überein. Hier wird keine signifikante Verbesserung bei Verwendung des exakten Polarisierbarkeitstensors erreicht. Die in beiden Methoden unterschiedliche Qualität des AMOEBA-Modells resultiert aus dem Abstand zwischen Donor und Akzeptor an den beiden Grenzflächen: Je geringer der Abstand zwischen Elektron und Loch ist, desto geringer ist die Polarisierung der Umgebung.¹²⁷ Da durch Elektron und Loch betragsmäßig gleiche, entgegengesetzte Dipole in der Umgebung induziert werden, wird die durch das Loch hervorgerufene Umgebungspolarisation durch die entgegengesetzte Polarisierung des Elektrons teilweise kompensiert und die gute Übereinstimmung der QM- und AMOEBA-Modelle im Falle der liegenden Grenzfläche weist darauf hin, dass diese das Produkt einer guten Fehlerkompensation ist. Mit steigendem Abstand zwischen Elektron und Loch polarisieren beide ihre Umgebung unabhängig voneinander, so dass die Unterschätzung der Pentacen-Polarisierbarkeit entlang der langen Achse nicht durch geschickte Fehlerkompensation aufgefangen werden kann. Dies macht deutlich, dass die korrekte Beschreibung der Anisotropie der Polarisierbarkeit hier besonders wichtig ist.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass elektrostatische Polarisierungseffekte sehr gut unter Verwendung des polarisierbaren Kraftfelds AMOEBA beschrieben werden können. Insbesondere bei großen Elektron-Loch-Abständen ist die korrekte Beschreibung der Anisotropie der Polarisierbarkeit wichtig und es sollten statt atomzentrierter, isotroper Polarisierbarkeiten (Standard-AMOEBA-Modell) exakte molekulare Polarisierbarkeitstensenoren (AMOEBA- α -Modell) verwendet werden – zumindest wenn die Anisotropie nicht bereits korrekt durch das Standard-AMOEBA-Modell abgebildet wird.

4.8 Ergebnisse: Berechnung und Ursache des Grenzflächendipols an der Pentacen- C_{60} -Grenzfläche

4.8.1 Modellstruktur : Liegendes Pentacen- C_{60} -Dimer in der Gasphase

Bindungsenergie Die Bindungsenergie des Dimers als Funktion des Abstands d ist in Abb. 4.4 für zwei verschiedene Dichtefunktionale (BP86/TZVP und B3-LYP/TZVP) sowie MP2/TZVP dargestellt. Zusätzlich wurde die Bindungsenergie unter Verwendung der Dispersionskorrektur nach Grimme *et al.* berechnet.^{199,200} Auf DFT-Niveau wird die Bindung für alle Abstände als repulsiv beschrieben. Erst bei Miteinbeziehung der empirischen Dispersionskorrektur ergibt sich ein Minimum zwischen 3.0 und 3.5 Å. Der auf MP2-Theorieniveau berechnete Minimumsabstand beträgt 3 Å. Der Verlauf der MP2-Potentialkurve lässt sich als Morse-Potential

$$V(d) = D_0 \left(1 - e^{-\alpha(d-d_0)}\right)^2 \quad (4.2)$$

mit den Parametern $D_0 = 24.8 \pm 0.8$ kcal/mol, $d_0 = 3.08 \pm 0.03$ Å und $a = 1.09 \pm 0.03$ Å⁻¹ anpassen. BP86-D und B3-LYP-D sagen einen geringfügig größeren Gleichgewichtsabstand von 3.4-3.5 Å mit einer um den Faktor 3-4 geringeren Bindungsenergie voraus. Auf Basis von Rechnungen auf CCSD(T)-Niveau des Benzol-Dimers in der Sandwichkonformation (vergleichbare π - π -Wechselwirkungen) konnte gezeigt werden, dass die MP2-Methode die Bindungsenergie überschätzt.²⁰¹⁻²⁰⁴ DFT-D unterschätzt die Bindungsenergie des Benzol-Dimers geringfügig,¹⁹⁹ so dass angenommen werden kann, dass die mittels MP2 (DFT-D) berechneten Werte eine untere (obere) Schranke für die korrekte Bindungsenergie darstellen. Befindet sich das Pentacen-Molekül oberhalb eines Fünfrings, so ergibt sich ein ähnlicher Verlauf der Bindungsenergie (nicht gezeigt). Für die vorliegende Arbeit

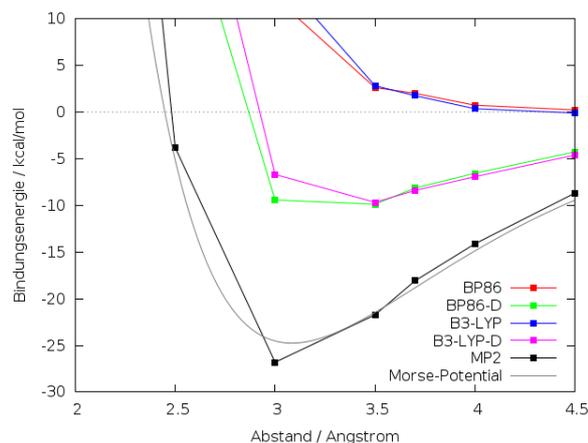


Abbildung 4.4: Bindungsenergie des Pentacen-C₆₀-Dimers als Funktion des Abstands d berechnet mittels BP86(-D)/TZVP, B3-LYP(-D)/TZVP und MP2/TZVP.

steht jedoch nicht die möglichst korrekte Beschreibung der Dimer-Bindungsenergie im Vordergrund. Vielmehr sollen Hinweise auf den Mechanismus der Wechselwirkung an der Pentacen-C₆₀-Grenzfläche gewonnen werden, in dem Ladungstransfer und Dipolmoment als Funktion des Abstands untersucht werden.

Die attraktive Wechselwirkung zwischen Pentacen und C₆₀ kann durch zwei Effekte erklärt werden: i) Coulomb-Anziehung durch partiellen Ladungstransfer vom Pentacen zum C₆₀ durch die unterschiedliche Elektronenaffinität und Ionisierungsenergie beider Moleküle oder ii) Polarisierung der beiden Moleküle ohne Ladungsübertragung. Beide Phänomene können auch gleichzeitig auftreten. Da der partielle Ladungstransfer vom Überlappungsintegral der Donor- und Akzeptor-Wellenfunktion abhängt, ist zu erwarten, dass diese vorzugsweise bei geringen Donor-Akzeptor-Abständen auftritt und mit steigendem Abstand sinkt. Hingegen resultiert die Polarisierung der beiden Moleküle aus der langreichweitigeren Wechselwirkung der Multipolmomente der beiden Moleküle.ⁱ

Partieller Ladungstransfer und Dipolmoment Abb. 4.5 zeigt den partiellen Ladungstransfer (Mulliken-Ladung) vom Pentacen- zum C₆₀-Molekül als Funktion des Abstands d (schwarze Kurve) auf MP2/TZVP-Theorieniveau. Es sei darauf hingewiesen, dass auf MP2/SV(P)- und BH-LYP/SV(P)-Theorieniveau quantitative vergleichbare Ergebnisse erhalten wurden. Weiterhin ist die Projektion μ des Dipolsⁱⁱ auf die Verbindungsachse der beiden Moleküle mitsamt seiner Zerlegung in Ladungstransfer und Polarisierung dargestellt. Das Ladungsdipolmoment μ_q wurde aus dem Produkt der Mulliken-Ladung der beiden Fragmente und dem Abstand d erhalten. Zieht man vom Gesamt- das Ladungsdipolmoment ab, so erhält man als verbleibenden Beitrag den Polarisationsdipol μ_{Pol} . Somit gilt für das Gesamtdipolmoment μ :

$$\mu = \mu_q + \mu_{Pol} = d \cdot q_{Mulliken} + \mu_{Pol} \quad (4.3)$$

Unabhängig vom Abstand zeigt der Vektor des Dipolmoments von C₆₀ zu Pentacen (s. Abb. 4.1a). Der Betrag des Gesamtdipols nimmt ab mit wachsendem Abstand. Interessan-

ⁱDas kleinste nichtverschwindende Multipolmoment stellt in diesem Fall das Quadrupolmoment von Pentacen dar.^{127,178}

ⁱⁱ μ entspricht dem Grenzflächendipol des Dimers

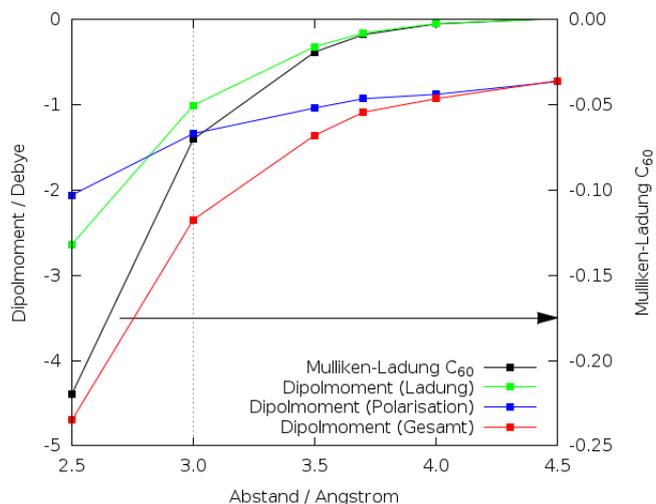


Abbildung 4.5: Dipolmoment des Dimers (rot) incl. Aufteilung in Ladungs- (grün) und Polarisationsanteil (blau) als Funktion des Abstands d zwischen Pentacen und C_{60} . Das Ladungsdipolmoment ergibt sich aus der vom Donor zum Akzeptor transferierten Ladung (Mulliken-Ladungen; schwarz) multipliziert mit dem Abstand d . Der Polarisationsanteil entspricht der Differenz zwischen dem Gesamt- und dem Ladungsdipolmoment. Die gestrichelte Linie entspricht dem energetischen Minimum der Potenzialkurve. Alle Werte wurden auf MP2/TZVP-Theorieniveau berechnet.

terweise ist bei 4.5 \AA ein Restdipolmoment von -0.7 D vorhanden, was auf eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen beiden Molekülen hinweist.

Für den partiellen Ladungstransfer ergibt sich folgendes Bild: Ausgehend von einem konstanten Wert ($\sim 0.25 e^-$ für $d \leq 2.5 \text{ \AA}$) sinkt dieser exponentiell mit einer Abklingkonstante von $-2.39 \pm 0.08 \text{ \AA}^{-1}$, wodurch der Beitrag des Ladungstransfers zum Gesamtdipolmoment mit steigendem Abstand abnimmt und das Dipolmoment des Dimers rechts des Bindungsenergie-Minimums ($d = 3 \text{ \AA}$) durch Polarisationseffekte dominiert wird. Im Minimum tragen Polarisierung und Ladungstransfer ungefähr zu gleichen Teilen zum Dipolmoment bei. Links des Minimums überwiegt der Anteil des Ladungstransfers. Es lassen sich also zwei Domänen identifizieren: Ist der Abstand zwischen beiden Molekülen gering, so findet ein partieller Ladungstransfer vom Pentacen zum C_{60} statt. Jedoch verläuft die Potenzialkurve in diesem Bereich sehr steil, so dass die experimentelle Realisierung dieser Situation unwahrscheinlich ist. Bei größeren Abständen ist die Wechselwirkung durch Polarisationseffekte dominiert und der partielle Ladungstransfer trägt nicht zum Dipolmoment bei. Die gegenseitige Polarisierung der beiden Moleküle wird durch die Wechselwirkung ihrer nichtverschwindenden elektronischen Momente verursacht: Das niedrigste Moment des Pentacens ist das Quadrupolmoment. Dieses ist so ausgerichtet, dass dessen negative Partiaalladungen ober- und unterhalb der π -Ebene zu liegen kommen. Die beiden positiven Partiaalladungen liegen in der π -Ebene. Weiterhin haben die C–H-Bindungen des Pentacens ein lokales Dipolmoment. Jedoch verschwindet deren Beitrag aus Symmetriegründen, so dass der Gesamtdipol aus der Polarisierung des C_{60} -Moleküls durch den negativen Teil des Quadrupolmoments von Pentacen resultiert. Dies ist konsistent mit Rechnungen auf VB/HF-Theorieniveau.¹⁷⁸ Auf Grund der Abstoßung zwischen dem negativen Teil des Pentacen-Quadrupols und der C_{60} -Elektronendichte wird letztere in Richtung der negativen z-Achse verschoben, so dass der resultierende Gesamtdipol vom C_{60} zum Pentacen ausgerichtet ist.

4.8.2 Modellstruktur: Stehendes Pentacen- C_{60} -Dimer in der Gasphase

Auch für das stehende Dimer wurde die Wechselwirkung zwischen Pentacen und C_{60} in der Gasphase untersucht. Auf die Erstellung einer Potentialkurve in dieser Orientierung wurde verzichtet, da die Beschreibung der Wechselwirkungsenergie des Dimers nicht den Hauptfokus dieser Arbeit darstellt. Stattdessen wurde $d=2.5 \text{ \AA}$ gesetzt.¹

Partieller Ladungstransfer und Dipolmoment Das Dipolmoment des Dimers beträgt 0.55 D auf BH-LYP/SV(P)- bzw. 0.47 D auf MP2/SV(P)-Theorieniveau und zeigt *vom Pentacen* (negative Polarisierung) *zum C_{60}* (positive Polarisierung) (s. Abb. 4.1b). Der partielle Ladungstransfer (Mulliken-Ladung) verschwindet, da die Überlappung von Donor- und Akzeptor-Wellenfunktion in dieser Konformation nur sehr gering ist. Die Ausrichtung des Dipolmoments ist auf den ersten Blick unerwartet, da Pentacen (C_{60}) als Elektrendonor (-akzeptor) fungieren sollte. Berücksichtigt man jedoch die Orientierung des Pentacen-Quadrupols sowie die Bindungsdipole der C–H-Bindungen, so erklärt sich die positive Polarisierung von C_{60} : Bedingt durch die partiell positiv geladenen H-Atome wird der Molekülteil des C_{60} , welcher in der Nähe von Pentacen liegt, negativ und der entfernte Molekülteil positiv polarisiert und das resultierende Dipolmoment zeigt vom Pentacen zum C_{60} -Molekül.

4.8.3 Zusammenfassung: Modellstrukturen in der Gasphase

Es konnte an Hand von Modellrechnungen an zwei Pentacen- C_{60} -Dimeren gezeigt werden, dass die Wechselwirkung in Abhängigkeit des Abstands aus zwei Effekten resultiert: Bei kleinem Abstand wird das Dipolmoment durch partiellen Ladungstransfer dominiert; bei großem Abstand findet auf Grund der exponentiell abnehmenden Überlappung von Donor- und Akzeptorwellenfunktion kein partieller Ladungstransfer statt und die Wechselwirkung ist durch Polarisierungseffekte dominiert. Weiterhin ist die Richtung der Polarisierung abhängig von der Ausrichtung des Pentacen-Quadrupols bezüglich C_{60} .

4.8.4 Grundzustandseigenschaften: Liegende Grenzfläche

In diesem und dem folgenden Abschnitt sollen die Eigenschaften der Pentacen-Grenzfläche mittels QM/MM-Rechnungen an den in Abb. 4.2 dargestellten Strukturen studiert werden. Hierzu werden zunächst die Eigenschaften der beiden Dimere (analog zu den beiden Modelldimeren) in der Gasphase für verschiedene Methoden berechnet werden. Anschließend wird der Einfluss aller weiteren Moleküle auf die Eigenschaften auf QM/MM-Niveau mit statischen ESP-Ladungen untersucht werden. Schließlich wird die elektrostatische Polarisierung auf MM-Niveau im Rahmen des oben validierten Kraftfelds AMOEBA berücksichtigt werden.

Tab. 4.2 zeigt das Dipolmoment und den Betrag des Ladungstrfers vom Pentacen zum C_{60} für verschiedene Methoden in der Gasphase. In runden (eckigen) Klammern angegeben sind die entsprechenden Werte des QM/MM-Modells mit statischen ESP-Ladungen (aus dem AMOEBA-Polarisationsfeld).

Dipolmoment in der Gasphase Das System ist so im Raum orientiert, dass die Oberflächennormalen von Pentacen- und C_{60} parallel zur z-Achse ausgerichtet sind (s. Abb. 4.2). Damit entspricht der Grenzflächendipol der Projektion des QM/MM-Dipols auf die z-Achse. Da weder Pentacen noch C_{60} einen permanenten Dipol aufweisen, entspricht der

¹Dies entspricht einem Abstand, welcher um 0.4 \AA kleiner ist als die Summe der van-der-Waals-Abstände von Kohlenstoff und Wasserstoff.

4 Untersuchungen an der Pentacen- C_{60} -Grenzfläche

Methode	$\mu_z /$ Debye	Partialladung / e^-		
		Mulliken	Löwdin	NPA
B3-LYP/SV(P)	-0.85 (-0.62) [-0.65]	0.03 (0.02) [0.02]	0.02 (0.01)	0.02 (0.02)
BH-LYP/SV(P)	-0.70 (-0.51) [-0.53]	0.02 (0.02) [0.02]	0.01 (0.01)	0.01 (0.01)
BH-LYP/TZVP	-0.80 (-0.60) [-0.61]	0.03 (0.02) [0.02]	-	-
MP2/SV(P)	-0.73 (-0.52) [-0.54]	0.02 (0.02) [0.02]	0.01 (0.01)	0.01 (0.01)
MP2/TZVP	-0.82 (-0.59) [-0.61]	0.02 (0.02) [0.03]	-	-

Tabelle 4.2: Liegende Grenzfläche: Projektion des Dimer-Dipols auf die Oberflächennormale der C_{60} -Oberfläche (z-Achse) und Betrag des Ladungstransfers vom Pentacen zum C_{60} für das Dimer in der Gasphase berechnet auf verschiedenen Theorieniveaus. In runden (eckigen) Klammern angegeben sind die entsprechenden Werte berechnet auf QM/MM-ESP-Niveau (QM/MM-AMOEBA-Niveau).

QM/MM-Dipol dem Dipol des QM-Dimers. Die Methodenabhängigkeit ist nur schwach ausgeprägt: Auf MP2/TZVP-Theorieniveau beträgt das Dipolmoment -0.82 D. Der auf BH-LYP/TZVP-Niveau berechnete Wert (-0.80 D) stimmt quantitativ mit dem MP2-Referenzwert überein. Bei Verwendung des kleineren SV(P)-Basissatzes wird das Dipolmoment für alle Methoden (DFT oder MP2) um ca. 12 % unterschätzt. Bei Verwendung des SV(P)- und Stelle des TZVP-Basissatzes in Kombination mit BH-LYP wird ein annähernd gutes Ergebnis bei erheblich reduzierter Rechenzeit erreicht. Wie durch das negative Vorzeichen verdeutlicht, zeigt der Grenzflächendipol vom C_{60} (negative Polarisation) zum Pentacen (positive Polarisation). Dies ist konsistent mit den Ergebnissen der koplanaren Modellstruktur aus Abschnitt 4.8.1.

Dipolmoment auf QM/MM-Niveau mit statischen ESP-Ladungen Berücksichtigt man die Grenzfläche auf QM/MM-Niveau, verringert sich das Dipolmoment um ca. 25 %. Analog dazu lassen sich vergleichbare Trends für das QM/MM-Modell identifizieren: Das auf BH-LYP/TZVP-Niveau berechnete Dipolmoment stimmt gut mit dem MP2-Benchmarkwert überein. Der Basissatzeffekt (ca. 15 %) ist mit dem der Gasphasenrechnung vergleichbar. Die Abnahme des Dipolmoments kann durch das elektrostatische Potenzial der MM-Ladungsverteilung erklärt werden: Abb. 4.6b zeigt das auf der van-der-Waals-Oberfläche des Dimers berechnete Umgebungspotenzial. Dieses ist auf C_{60} und in der Nähe der H-Atome von Pentacen negativ; ober- und unterhalb der Pentacen- π -Ebene ist es positiv. Die potenzielle Energie einer Testladung an einem Punkt ergibt sich aus dem Produkt der Ladung und dem dort wirkenden Potenzial. Somit werden die negative Polarisation des C_{60} -Moleküls und die positive Polarisation des Pentacen-Moleküls durch die MM-Umgebung *destabilisiert* und das Dipolmoment nimmt im Vergleich zur Gasphasenrechnung ab. Die Destabilisierung resultiert aus der Orientierung der Moleküle an der Grenzfläche: Das niedrigste nicht verschwindende elektrostatische Moment ist das Quadrupolmoment des Pentacens. Dieses ist so orientiert, dass dessen negative Ladung in Richtung der C_{60} -Moleküle zeigt, woraus ein negatives Potenzial resultiert, welches wiederum die negative Polarisation von C_{60} destabilisiert.

Dipolmoment auf QM/MM-Niveau mit Polarisation auf MM-Ebene Schließlich soll die Polarisation der *gesamten* Grenzfläche auf MM-Niveau berücksichtigt werden. Im Gegensatz zum MM-ESP-Ansatz besitzt die MM-AMOEBA-Umgebung hier ebenfalls ein Dipolmoment in z-Richtung (-26 D). Das Dipolmoment des QM-Dimers ist in Tab. 4.2 in eckigen Klammern angegeben. Der Vergleich mit den auf QM/MM-ESP-Ebene be-

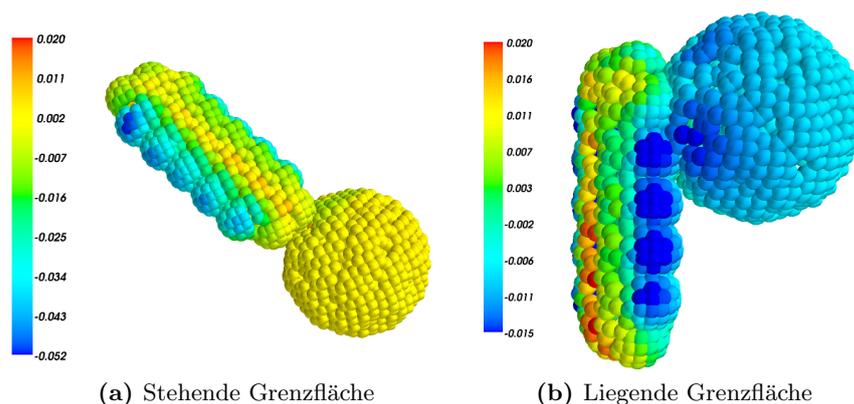


Abbildung 4.6: Elektrostatisches Potenzial der statischen MM-Umgebung berechnet auf der van-der-Waals-Oberfläche des Pentacen- C_{60} -Dimers (in atomaren Einheiten). Eine Veränderung um 0.1 Einheit bewirkt einen Energieunterschied von 2.7211 eV.

rechneten Daten zeigt, dass die Berücksichtigung der MM-Polarisation keinen Einfluss auf die erhaltenen Eigenschaften hat und somit nicht zu einer besseren Beschreibung der Polarisation an der Grenzfläche führt. Der auf MP2/TZVP-Theorieniveau berechnete Wert des Dimer-Dipols beträgt -0.61 D. Dividiert man das Dipolmoment der MM-Umgebung durch die Zahl der Pentacen-Moleküle in der ersten Grenzflächenlage (82), so ergibt sich ein durchschnittliches Dipolmoment von -0.50 D. Die gute Übereinstimmung zwischen dem auf MM- und QM-Niveau berechneten Grenzflächendipol zeigt, dass die Grenzflächenpolarisation auch auf MM-Ebene mit sehr guter Genauigkeit beschrieben wird. Nichtsdestotrotz kann auf eine QM/MM-Berechnung des Grenzflächendipols nicht verzichtet werden, da beispielsweise der Einfluss des partiellen Ladungstransfers auf den Oberflächendipol oder die Verschiebung der Transportniveaus nicht im Rahmen eines polarisierbaren Kraftfelds studiert werden kann. Bedingt durch das kleine Dipolmoment des Dimers spielen Grenzflächendepolarisationseffekte^{205–208} hier keine Rolle.ⁱ

Partieller Ladungstransfer Der Ladungstransfer vom Pentacen zum C_{60} wurde durch eine Mulliken- und Löwdinanalyse der Dimer-Wellenfunktion berechnet. Beide Methoden zeigen erfahrungsgemäß eine starke Basissatzabhängigkeit der Ladungen.¹³ Deshalb wurde der Ladungstransfer ebenfalls durch die NBO-Ladungsanalyse untersucht.²⁰⁹ Unabhängig von der verwendeten Methode wird ein näherungsweise verschwindender Ladungstransfer vom Pentacen zum C_{60} vorhergesagt. Dies gilt auch für das QM/MM-AMOEB-Modell. Somit scheidet der partielle Ladungstransfer als Ursache für den Grenzflächendipol aus. Dies ist konsistent mit den für das Modelldimer (liegende Konformation) erhaltenen Daten.¹⁷⁸

Verschiebung der Transportniveaus Die Veränderung der Orbitalenergie von den isolierten Molekülen hin zum Dimer und an der Grenzfläche ist abhängig von den auftretenden Wechselwirkungen.¹⁷⁸ Die RHF-Orbitalenergien können in erster Näherung im Rahmen

ⁱGrenzflächendepolarisation (s. auch Kap. 5.8) beschreibt die Abnahme parallel orientierter Dipolmomente an einer Grenzfläche durch Induktion eines entgegengesetzt ausgerichteten Dipolmoments auf einem Nachbarmolekül. Dieser Effekt ist beispielsweise in selbstassoziierten Monolagen wichtig, um die Abnahme des Dipolmoments des einzelnen Moleküls hin zum Dipolmoment des Moleküls in der Monolage zu erklären. Als Vorgriff auf Kap. 5 sei hier gesagt, dass die Berücksichtigung dieses Effekts wichtig ist für die korrekte Beschreibung der elektronischen Eigenschaften der TTF-TCNQ-Grenzfläche.

4 Untersuchungen an der Pentacen- C_{60} -Grenzfläche

	Gasphase		QM/MM	
	Pentacen	C_{60}	Pentacen	C_{60}
LUMO	0.49	-0.83	0.82	-0.91
Δ			+0.33	-0.08
HOMO	-6.13	-7.84	-5.77	-7.92
Δ			+0.36	-0.08

(a) Stehende Grenzfläche

	Gasphase		QM/MM	
	Pentacen	C_{60}	Pentacen	C_{60}
LUMO	0.41	-0.74	0.44	-0.55
Δ			+0.03	+0.19
HOMO	-6.17	-7.66	-6.13	-7.49
Δ			+0.04	+0.17

(b) Liegende Grenzfläche

Tabelle 4.3: Energieniveaus (in eV, RHF/TZVP) des Pentacen- C_{60} -Dimers an der liegenden und stehenden Grenzfläche berechnet für das Dimer in der Gasphase und elektrostatisch eingebettet (QM/MM). Δ bezeichnet die Verschiebung der Orbitalenergien vom Gasphasendimer zum elektrostatisch eingebetteten Dimer.

des Koopmannsschen Theorems als Transportniveaus interpretiert werden, wobei die relative Lageⁱ der Transportniveaus im Allgemeinen vergleichsweise gut mit UPS-Daten übereinstimmt.¹⁷⁸ Tab. 4.3b zeigt die Dimer-Orbitalenergien (RHF/TZVP) von Pentacen und C_{60} in der Gasphase und an der Grenzfläche (QM/MM-Modell). Im Vergleich zur Gasphase werden HOMO und LUMO von Pentacen um 0.04 bzw. 0.03 eV angehoben. Für C_{60} beträgt die Destabilisierung 0.17 bzw. 0.19 eV. Die stärkere Destabilisierung der C_{60} -Orbitale im Vergleich zu den Pentacen-Orbitalen kann durch den Vergleich des elektrostatischen Umgebungspotenzials erklärt werden (s. Abb. 4.6b). Der absolute Betrag des Potenzials auf der Oberfläche von C_{60} beträgt zwischen 0.015 und 0.011 ea_0^{-1} Ober- und unterhalb des π -Systems von Pentacen liegen diese zwischen 0.003 und 0.010 ea_0^{-1} . Damit ist die Coulombenergie einer Testladung auf C_{60} größer als auf Pentacen, so dass die Orbitalenergie der C_{60} -Orbitale stärker verschoben wird als die der Pentacen-Orbitale. Weiterhin gilt, dass die Testladung durch das negative Umgebungspotenzial auf C_{60} destabilisiert wird, was durch die Anhebung der Orbitalenergien bestätigt wird. Für Au/Pentacen/ C_{60} beträgt der in UPS-Messungen bestimmte Energieunterschied zwischen den HOMOs und LUMOs der beiden Moleküle 1.29 bzw. 0.89 eV.¹⁷⁵ Bei umgekehrter Depositionsreihenfolge wurde ein Unterschied von 1.5 bzw. 1.1 eV gemessen, wobei die Morphologie in beiden Fällen nicht bekannt ist, so dass keine direkte Vergleichbarkeit zwischen Simulation und Experiment gewährleistet ist. Im QM/MM-Modell betragen die entsprechenden Energieunterschiede 1.36 bzw. 0.99 eV, was überraschend gut mit dem Experiment übereinstimmt, so dass angenommen werden kann, dass die experimentell auftretende Grenzflächenmorphologie mit der hier untersuchten liegenden Morphologie vergleichbar ist. Diese Annahme wird auch durch Untersuchungen des Wachstums von C_{60} auf Pentacen bei niedrigen Temperaturen unterstützt.^{183,189} Es konnte gezeigt werden, dass sich bei niedrigen Substrattemperaturen eine Pentacen-Phase ausbildet, in der die Pentacen-

ⁱEs sei darauf hingewiesen, dass die Berechnung der absoluten Position des Transportniveaus aus *ab initio* Daten schwierig ist.

Moleküle planar auf einer Gold-Oberfläche liegen, so dass nach der Abscheidung von C_{60} eine planare Pentacen- C_{60} -Grenzfläche entsteht.

Mechanismus des Oberflächendipols - Gasphasenrechnung Es konnte gezeigt werden, dass Ladungstransfer bei der Entstehung des Oberflächendipols keine Rolle spielt. Zudem unterscheiden sich die elektrostatischen Potenziale von Pentacen und C_{60} (s. Abb. 4.3), so dass die beiden Moleküle in unterschiedlicher Weise *und* unterschiedlich stark mit anderen Molekülen wechselwirken sollten. Insbesondere ist der absolute Betrag des Pentacen-Potenzials größer. Weiterhin hat das Pentacen- im Gegensatz zum C_{60} -Molekül ein molekulares Quadrupolmoment und lokale Bindungsdipole (C–H-Bindungen). Bringt man beide Moleküle miteinander in Kontakt, so sollten beide Moleküle unterschiedlich stark zur Polarisierung der Elektronendichte des jeweiligen Nachbarmoleküls beitragen. Die gegenseitige Polarisierung kann mit Hilfe eines minimalistischen QM/MM-Ansatzes untersucht werden: Hierzu wurde im *Gasphasendimer* jeweils eines der beiden Moleküle durch seine ESP-Ladungen ersetzt und das Dipolmoment des verbleibenden Moleküls auf BH-LYP/SV(P)-Theorieniveau berechnet. Ersetzt man das Pentacen-Molekül durch die entsprechenden ESP-Ladungen, so induzieren diese im C_{60} -Molekül ein Dipolmoment von -0.27 D. Im umgekehrten Fall (C_{60} wird durch ESP-Ladungen ersetzt) wird kein Moment induziert. Dies zeigt, dass die Grenzflächenpolarisierung vom Pentacen-Molekül ausgeht und nicht durch das C_{60} -Molekül verursacht wird. Dies wurde auch durch VB/HF-Rechnungen für das Pentacen- C_{60} -Modell dimer (liegende Konformation) bestätigt.¹⁷⁸

Mechanismus des Oberflächendipols - QM/MM-ESP-Rechnung Der Mechanismus der Dipolentstehung an der Grenzfläche kann ebenfalls durch Einbettung des minimalistischen QM/MM-Modells in das MM-ESP-Ladungsfeld untersucht werden: Analog zur Gasphase wurden abwechselnd beide Moleküle durch ihre jeweiligen ESP-Ladungen substituiert. Ersetzt man das Pentacen-Molekül des Dimers durch ESP-Ladungen, so induzieren diese (gemeinsam mit den ESP-Ladungen der restlichen Moleküle an der Grenzfläche) ein Dipolmoment von -0.18 D auf C_{60} . Im umgekehrten Fall wird wiederum kein Moment induziert.

Zusammenfassend lässt sich folgender Mechanismus für die Entstehung des Grenzflächendipols an der planaren Pentacen- C_{60} -Grenzfläche postulieren: Durch die lokalen Dipolmomente der C–H-Bindungen im Pentacen (bzw. dessen Quadrupolmoment) wird ein Dipolmoment im C_{60} induziert (Quadrupol-induziertes Dipolmoment).¹²⁷ Dieses polarisiert nunmehr das Pentacen-Molekül, welches wiederum das C_{60} -Molekül polarisiert, usw. Bedingt durch die endliche Polarisierbarkeit der Moleküle und die Tatsache, dass dadurch Größe der induzierten Momente mit jeder Iteration abnimmt, konvergiert die gegenseitige Polarisierung der Moleküle zu dem in Tab. 4.3b dargestellten Grenzflächendipol.

4.8.5 Grundzustandseigenschaften: Stehende Grenzfläche

Analog zur liegenden Grenzfläche wurden die Eigenschaften eines Pentacen- C_{60} -Dimers an der stehenden Grenzfläche in der Gasphase und im QM/MM-Modell (MM: ESP und AMOEBA) berechnet. Tab. 4.4 zeigt den Grenzflächendipol μ_z und den Betrag des Ladungstransfers für verschiedene Methoden in der Gasphase, im QM/MM-ESP- (runde Klammern) und QM/MM-AMOEBA-Modell (eckige Klammern). Auch hier sind die Normalen der Pentacen(001)- und C_{60} (001)-Oberflächen parallel zur z-Achse ausgerichtet, so dass die Projektion des Dipolmoments auf die z-Achse dem Grenzflächendipol entspricht.

4 Untersuchungen an der Pentacen- C_{60} -Grenzfläche

Methode	μ_z / Debye	Partiellladung / e^-		
		Mulliken	Löwdin	NPA
B3-LYP/SV(P)	0.19 (0.07) [0.05]	0.0 (0.0) [0.0]	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
BH-LYP/SV(P)	0.19 (0.08) [0.06]	0.0 (0.0) [0.0]	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
BH-LYP/TZVP	0.16 (0.03) [-0.01]	0.0 (0.0) [0.0]	-	-
MP2/SV(P)	0.19 (0.07) [0.05]	0.0 (0.0) [0.0]	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
MP2/TZVP	0.16 (0.02) [-0.02]	0.0 (0.0) [0.0]	-	-

Tabelle 4.4: „Stehende“ Grenzfläche: Projektion des Dimer-Dipols auf die Oberflächennormalen der Pentacen- und C_{60} -Oberflächen (z-Achse) und Betrag des Ladungstransfers vom Pentacen zum C_{60} für das Dimer in der Gasphase berechnet auf verschiedenen Theorieniveaus. In runden (eckigen) Klammern angegeben sind die entsprechenden Werte des Dimers berechnet auf QM/MM-ESP-Niveau (QM/MM-AMOEBA-Niveau).

Dipolmoment in der Gasphase μ_z beträgt 0.16 D auf MP2/TZVP-Theorieniveau. Der unter Verwendung weiterer Methoden (B3-LYP, BH-LYP und MP2/SV(P)) berechnete Grenzflächendipol stimmt sehr gut mit dem MP2-Referenzwert überein. Im Gegensatz zur liegenden Grenzfläche trägt das Dipolmoment ein positives Vorzeichen, d.h. es zeigt *vom Pentacen* (negative Polarisierung) *zum C_{60}* (positive Polarisierung). Dies wurde auch für das Pentacen- C_{60} -Dimer in der stehenden Modellkonformation (s. Abb. 4.1b) gefunden und es gilt auch hier, dass durch die Exposition der positiv polarisierten H-Atome zum C_{60} (bzw. die relative Orientierung des Pentacen-Quadrupols zum C_{60}) ein Dipolmoment induziert wird, welches parallel zur z-Achse ausgerichtet ist. Auch für das Grenzflächendimer gilt, dass das Dipolmoment in dieser Konformation kleiner ist als im liegenden Fall (0.16 vs. 0.82 D), da auf Grund der aufrechten Orientierung von Pentacen die Wechselwirkung zwischen Pentacen und C_{60} schwächer ist.

Dipolmoment auf QM/MM-Niveau μ_z beträgt 0.02 D auf QM/MM-ESP-Niveau mit MP2/TZVP als QM-Methode. Auch hier stimmt das auf BH-LYP/TZVP-Niveau berechnete Grenzflächendipolmoment quantitativ mit dem Referenzwert überein. Die Verringerung des Dipolmoments von 0.16 auf 0.02 D bei Berücksichtigung der elektrostatischen Umgebung auf QM/MM-ESP-Ebene kann durch das elektrostatische Potenzial der Umgebung erklärt werden: Abb. 4.6a zeigt das durch die ESP-Ladungen hervorgerufene elektrostatische Potenzial auf der van-der-Waals-Oberfläche des QM-Dimers. Auf C_{60} verschwindet beträgt der Wert des Potenzials $\sim 0.002 e a_0^{-1}$, so dass die Elektronendichte von C_{60} nur sehr wenig von der MM-ESP-Umgebung beeinflusst wird. Auf der Oberfläche von Pentacen ist das elektrostatische Umgebungspotenzial negativ, so dass die negative Polarisierung des Pentacen-Moleküls der Gasphasenrechnung im QM/MM-ESP-Fall destabilisiert wird und das Dipolmoment von 0.16 auf 0.02 D sinkt. Schließlich hat die Berücksichtigung der Grenzflächenpolarisation auf MM-AMOEBA-Ebene keinen signifikanten Einfluss auf die Polarisierung des Dimers (0.02 vs. -0.02 D, MP2/TZVP). Das auf AMOEBA-Theorieniveau berechnete Gesamtgrenzflächendipolmoment beträgt +14.2 D. Dividiert man es durch die Zahl der Pentacen-Moleküle an der Grenzfläche (208), so erhält man ein durchschnittliches Dipolmoment von 0.07 D, so dass auch hier gilt, dass die Grenzflächenpolarisation bereits auf AMOEBA-Ebene sehr gut beschrieben wird. Dies ist insbesondere unter dem Gesichtspunkt interessant, als dass die Polarisierbarkeit entlang der langen Pentacen-Achse auf AMOEBA-Niveau unterschätzt wird (49 vs. 93 \AA^3).

Partieller Ladungstransfer Der partielle Ladungstransfer vom Pentacen zum C₆₀ (Tab. 4.4) beträgt 0.0 e⁻ und ist unabhängig von der verwendeten Methode, so dass auch hier gilt, dass der Grenzflächendipol nicht durch partiellen Ladungstransfer verursacht wird.

Verschiebung der Transportniveaus Die auf RHF/TZVP-Niveau berechneten Orbitalenergien sind in Tab. 4.3a angegeben. HOMO und LUMO von Pentacen werden um 0.36 bzw. 0.33 eV angehoben; HOMO und LUMO von C₆₀ werden um 0.08 eV abgesenkt. In Übereinstimmung mit dem elektrostatischen Umgebungspotenzial auf den jeweiligen Molekülen werden die Orbitale von Pentacen stärker als die von C₆₀ beeinflusst. Die Richtung der Verschiebung ist konsistent mit den Werten des Potenzials. Bringt man eine negative Testladung auf Pentacen, so wird sie durch das negative elektrostatische Potenzial destabilisiert. Im Gegensatz dazu wird sie auf C₆₀ – wenn auch nur geringfügig – stabilisiert, so dass die Grenzorbitale von C₆₀ abgesenkt werden.

Der Vergleich mit der liegenden Grenzfläche zeigt, dass die Pentacen-Orbitale hier stärker als im vorherigen Fall destabilisiert werden (0.33 vs. 0.03 eV). Weiterhin werden die C₆₀-Orbitale hier stabilisiert, während sie an der liegenden Grenzfläche destabilisiert wurden (-0.08 vs. +0.17/0.19 eV). Die Destabilisierung der Pentacen-Orbitale resultiert aus der Ausrichtung der benachbarten Pentacene: Diese sind in der Kristallstruktur so orientiert, dass die negativen Enden der Quadrupole in Richtung des zentralen Pentacens zeigen. Weiterhin sind die Pentacen-Moleküle an der Grenzfläche so orientiert, dass die positiven Enden der Quadrupole in Richtung der C₆₀-Oberfläche zeigen, was die Stabilisierung der entsprechenden Orbitale erklärt. Δ_{HOMO} und Δ_{LUMO} betragen 2.15 und 1.73 eV. Die experimentell ermittelten Werte betragen 1.29 bzw. 1.5 eV (Δ_{HOMO}) und 0.89 bzw. 1.1 eV (Δ_{LUMO}) für Au/Pentacen/C₆₀ bzw. Au/C₆₀/Pentacen, so dass Δ_{HOMO} und Δ_{LUMO} im Vergleich zum Experiment überschätzt werden.¹⁷⁵ Dies kann – auch im Hinblick auf die gute Übereinstimmung der Werte für die liegende Orientierung – als Hinweis darauf verstanden werden, dass die hier untersuchte Morphologie nur bedingt mit der experimentell untersuchten Grenzfläche vergleichbar ist.

4.9 Diskussion: Berechnung und Ursache des Grenzflächendipols an der Pentacen-C₆₀-Grenzfläche

In diesem Kapitel wurde anhand verschiedener Pentacen-C₆₀-Modelle die Wechselwirkung an der Grenzfläche untersucht. Ausgehend von zwei Gasphasendimeren in einer stehenden und liegenden Orientierung von Pentacen bezüglich C₆₀ konnte demonstriert werden, dass die Richtung des Dimer-Dipols abhängig ist von der relativen Lage des Pentacen-Quadrupols zum C₆₀: Ist das Pentacen-Molekül so orientiert, dass die π -Elektronendichte in Richtung C₆₀ weist, wird das C₆₀ so polarisiert, dass das Gesamtdipolmoment vom C₆₀ zum Pentacen zeigt. Umgekehrt zeigt das Gesamtdipolmoment vom Pentacen zum C₆₀ wenn die lokalen Bindungsdipole der C–H-Bindungen in Richtung C₆₀ weisen. Weiterhin wurden zwei Domänen identifiziert: Bei niedrigen Abständen wird der Dipol durch partiellen Ladungstransfer verursacht; bei größeren Abständen durch Polarisation von C₆₀ durch Pentacen. Jedoch verläuft die Potenzialkurve bei niedrigen Abständen sehr steil, so dass angenommen werden kann, dass diese Situation nicht realisiert wird.

Im nächsten Schritt wurden zwei Grenzflächenmorphologien untersucht, die sich in der Pentacen-Orientierung (liegend oder stehend) auf der C₆₀-Oberfläche unterscheiden. Es wurden QM/MM-Rechnungen mit statischen ESP-Ladungen und einem polarisierbaren Kraftfeld durchgeführt. Analog zu den beiden Modell-dimeren wurde die Abhängigkeit des Grenzflächendipols von der Pentacen-Orientierung beobachtet: Liegen die Pentacen-

4 Untersuchungen an der Pentacen- C_{60} -Grenzfläche

Moleküle auf der C_{60} -Oberfläche, so zeigt der Grenzflächendipol vom C_{60} zum Pentacen. In der stehenden Orientierung ist das Dipolmoment bedingt durch die schwächere Wechselwirkung betragsmäßig kleiner und tendenziell vom Pentacen zum C_{60} orientiert. Dies zeigt, dass die Richtung der Polarisation an der Grenzfläche empfindlich von der Orientierung der Moleküle an der Grenzfläche abhängt. In Übereinstimmung mit den Rechnungen der beiden idealisierten Modelldimere konnte partieller Ladungstransfer als Ursache für den Grenzflächendipol ausgeschlossen werden.

Berechnung des VLS Der VLS an beiden Grenzflächen kann unter Verwendung von Gl. 5.2 berechnet werden. Hierzu wird die Kontaktfläche zwischen Donor und Akzeptor benötigt. Dieser wird für die liegende Grenzfläche wie folgt berechnet: Es befinden sich insgesamt 53 Pentacen-Moleküle in der ersten Grenzflächenschicht der in Abb. 4.2 (links) dargestellten Morphologie. Weiterhin ist die Grenzfläche näherungsweise kreisförmig mit einem Radius von $\sim 37.5 \text{ \AA}$. Damit beträgt die Kontaktfläche eines Pentacen-Moleküls an der Oberfläche 83 \AA^2 , wobei angenommen wird, dass ein Pentacen- mit nur einem C_{60} -Molekül wechselwirkt. Unter Verwendung des auf MP2/TZVP-Theorieniveau (QM/MM-ESP) berechneten Dipolmoments (-0.59 D) ergibt sich ein VLS von $+0.27 \text{ eV}$, wobei das Vakuumniveau (ausgehend vom Pentacen zum C_{60}) durch die negative Polarisation von C_{60} ansteigt, so dass der VLS konventionsgemäß ein positives Vorzeichen trägt.

Analog dazu lässt sich der VLS der stehenden Grenzfläche berechnen: Hier befinden sich 208 Pentacene in der ersten Grenzflächenlage, so dass bei gleichem Radius eine durchschnittliche Kontaktfläche von 21 \AA^2 pro Dimer erhalten wird. Unter Verwendung des auf MP2/TZVP-Theorieniveau (QM/MM-ESP) berechneten Werts für das Dipolmoment (0.02 eV) erhält man einen VLS von -0.04 eV , wobei das Vakuumniveau (ausgehend vom Pentacen zum C_{60}) durch die negative Polarisation von Pentacen absinkt.

Der hier beobachtete Vorzeichenwechsel des VLS wurde auch in ME-Rechnungen der beiden Grenzflächen gefunden.¹²⁷ Dieser betrug -0.1 eV für Pentacen (001)/ C_{60} bzw. $+0.1 \text{ eV}$ für Pentacen (01-1)/ C_{60} , was in guter Übereinstimmung mit den hier berechneten Werten ist. Die Abweichung ist auf die unterschiedliche Beschreibung der Wechselwirkung im ME- und QM/MM-Modell zurückzuführen: Während die Wechselwirkung im ME-Modell auf Ebene miteinander wechselwirkender Multipole (wobei im Vorfeld festgelegt wird, dass nur Multipole bis zu einer bestimmten Ordnung berücksichtigt werden; hier: Quadrupole) beschrieben wird, kann im Rahmen des QM/MM-Ansatzes die vollständige Wechselwirkung an der Grenzfläche auf QM-Niveau berechnet werden. Letzteres hat den Vorteil, dass nicht *a priori* entschieden werden muss, bis zu welcher Ordnung die Multipolentwicklung durchgeführt wird, da die Beschreibung der Wechselwirkung auf Basis der Elektronendichte geschieht, so dass Fehler, welche aus der Multipolapproximation resultieren, nicht im QM/MM-Ansatz auftreten. Deshalb kann angenommen werden, dass die QM/MM-Beschreibung der Wechselwirkung eine genauere Beschreibung der elektronischen Struktur der Grenzfläche liefert.

Zusammenhang zwischen Orientierung und Polarisation Für Au/Pentacen/ C_{60} bzw. Au/ C_{60} /Pentacen wurde ein VLS von $+0.11 \text{ eV}$ bzw. $+0.07 \text{ eV}$ gemessen.¹⁷⁵ D.h., dass in der Depositionsreihenfolge Au/Pentacen/ C_{60} Pentacen positiv polarisiert ist. Im Gegensatz dazu ist es bei umgekehrter Reihenfolge negativ polarisiert. Basierend auf den hier vorgestellten Untersuchungen kann postuliert werden, dass die im Experiment beobachtete unterschiedliche Polarisation auf eine unterschiedliche Orientierung der Pentacen-Moleküle zurückzuführen ist: Pentacen wächst planar auf einer Au(111)-Oberfläche auf.²¹⁰ Scheidet man anschließend C_{60} aus der Gasphase ab, so bildet sich die liegende Grenzflächenmorphologie. Die positive Polarisation von Pentacen in der Depositionsreihenfolge

Au/Pentacen/C₆₀ ist konsistent mit der liegenden Grenzflächenorientierung, so dass in Übereinstimmung mit den vorgestellten Untersuchungen zum Oberflächenwachstum davon ausgegangen werden kann, dass hier eine liegende Grenzflächenmorphologie vorliegt. Konsistent damit ist auch die gute Übereinstimmung von Δ_{HOMO} und Δ_{LUMO} zwischen Experiment und Simulation.

Im Gegensatz dazu nehmen die Pentacen-Moleküle eine vertikale Orientierung ein, wenn sie auf C₆₀ abgeschieden werden, woraus eine stehende Grenzflächenmorphologie resultiert.^{176,184,186,211} Die positive Polarisierung von C₆₀ in der Reihenfolge Au/C₆₀/Pentacen ist konsistent mit der positiven Polarisierung von C₆₀ in der stehenden Orientierung, so dass auch hier in Übereinstimmung mit den morphologischen Untersuchungen eine stehende Grenzflächenmorphologie postuliert werden kann. Hier betragen Δ_{HOMO} und Δ_{LUMO} 2.15 und 1.73 eV. Trotz der Tatsache, dass diese nicht quantitativ mit den experimentellen Daten (1.5 und 1.1 eV) übereinstimmen, wird die im Experiment beobachtete Tendenz zu größeren Werten von Δ_{HOMO} und Δ_{LUMO} (+0.2 eV im Vergleich zu Au/Pentacen/C₆₀) auch in der Simulation abgebildet. Die Überschätzung der beiden Werte um jeweils 0.6 eV durch die Simulation ist wahrscheinlich auf die idealisierte Morphologie und die aus ihr resultierende Destabilisierung der Pentacen-Orbitale durch die Ausrichtung der benachbarten Pentacen-Quadrupole zurückzuführen. Vor allem in der stehenden Orientierung ist davon auszugehen, dass die Pentacen-Moleküle nicht ausschließlich in einer einzigen Orientierung an der Grenzfläche auftreten, so dass die Destabilisierung der Pentacen-Orbitale durch Ausrichtung der Quadrupolmomente der umliegenden Moleküle tendenziell kleiner ist als in der Simulation.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass die unterschiedliche Depositionsreihenfolge zu zwei verschiedenen Orientierungen der Pentacen-C₆₀-Grenzfläche führt, wobei aus der unterschiedlichen Orientierung ein Vorzeichenwechsel des VLS resultiert. Dieser wird ausschließlich durch elektrostatische Polarisierungseffekte und nicht durch partiellen Ladungstransfer vom Pentacen zum C₆₀ realisiert. Der Vorzeichenwechsel des VLS wurde auch für das Phtalocyanin/C₆₀-System gefunden und auf die gleiche Weise erklärt.^{35,127}

4.10 Ergebnisse: Bildung, Rekombination und Dissoziation des CT-Excitons an der Pentacen-C₆₀-Grenzfläche

In diesem Abschnitt sollen die Raten der Bildung und des Zerfalls des CT-Excitons an den beiden in Abb. 4.2 dargestellten Grenzflächen im Rahmen der Marcus-Levitch-Jortner-Theorie (MLJ-Theorie, s. Gl. 3.3) berechnet werden. Durch den anschließenden Vergleich mit den Migrationsraten für Loch und Elektron vom Dimer, auf dem sich das CT-Exciton befindet, hin zu den Molekülen in der ersten Koordinationssphäre wird gezeigt werden, an welcher der beiden Grenzflächenmorphologien eine effiziente Dissoziation des CT-Excitons in freie Ladungsträger erreicht werden kann. Hierzu ist erforderlich, dass die Migrationsrate von Loch und/oder Elektron größer ist als die Rekombinationsrate des CT-Excitons. Im Folgenden wird der Ladungstransferprozess vom Pentacen zum C₆₀ mit CT und der Transfer in die entgegengesetzte Richtung (Rekombination des CT-Excitons) mit CR bezeichnet werden.

4.10.1 Raten für Bildung und Rekombination des CT-Excitons

Abb. 4.7 zeigt das Reaktionsschema der Elementarprozesse der in Abb. 4.2 dargestellten Dimere an der stehenden und liegenden Pentacen-C₆₀-Grenzfläche. Wie schematisch unterhalb der x-Achse angedeutet, entsprechen die Elementarprozesse i) der Bildung ei-

4 Untersuchungen an der Pentacen- C_{60} -Grenzfläche

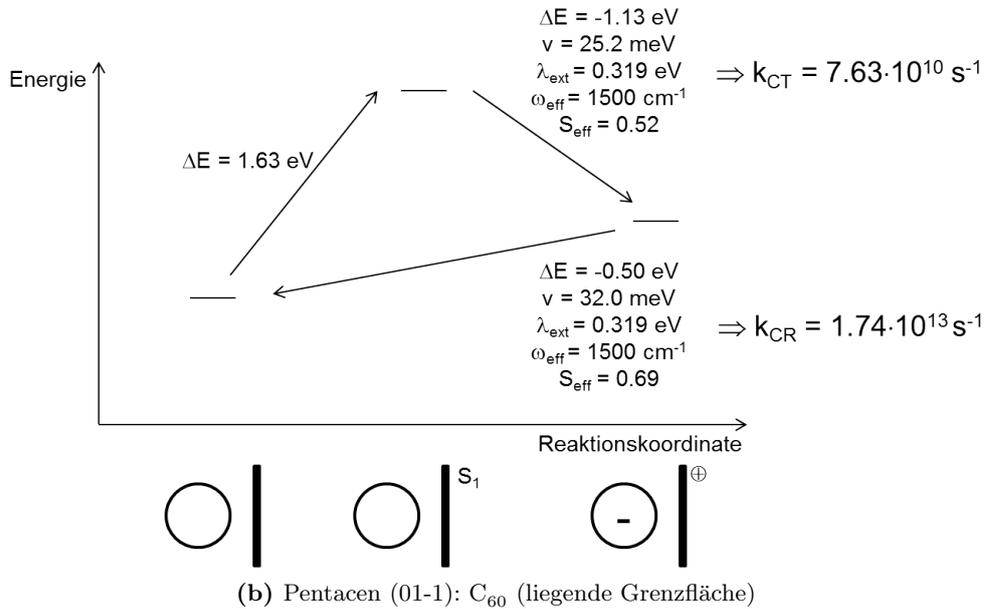
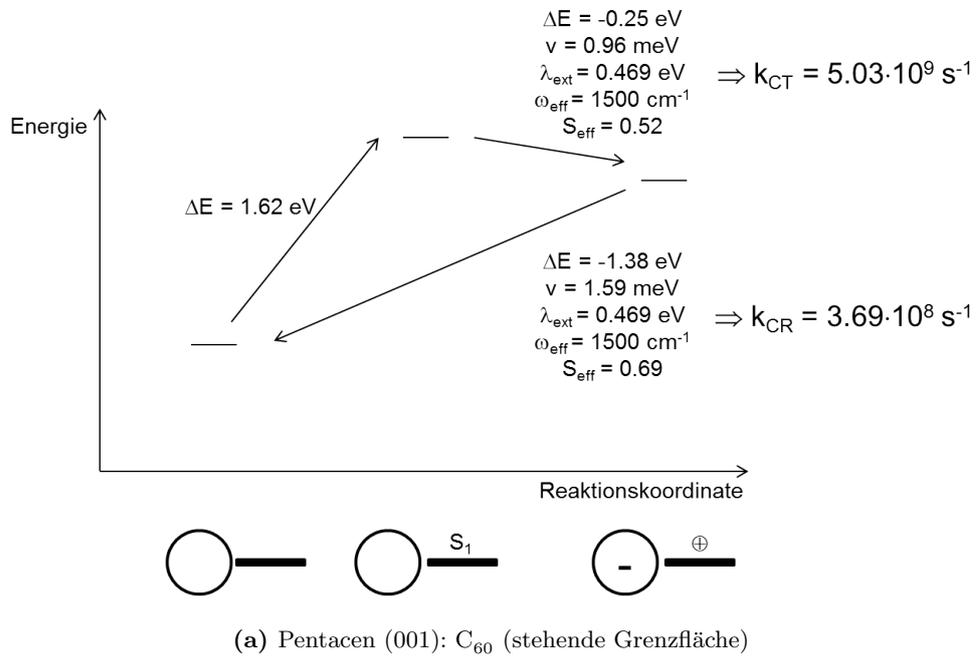


Abbildung 4.7: Reaktionsschema für Bildung (CT) und Rekombination (CR) des CT-Excitons an der stehenden und liegenden Pentacen- C_{60} -Grenzfläche mit den entsprechenden Größen zur Berechnung der Raten gemäß Gl. 3.3 (ΔE entspricht der Energiedifferenz zwischen Start- und Endzustand, v ist das Transferintegral, λ_{ext} ist die externe Reorganisationsenergie, ω_{eff} ist die Wellenzahl der effektiven CT-Mode mit S_{eff} als zugehöriger Huang-Rhys-Faktor).

nes angeregten Pentacen-Moleküls (S₁-Zustand) aus dem elektronischen Grundzustand, ii) dem Ladungstransfer vom Pentacen zum C₆₀ (Bildung des CT-Excitons) und iii) dem Ladungstransfer vom C₆₀ zum Pentacen (Rekombination des CT-Excitons). Hierbei wird angenommen, dass das Pentacen-Molekül im S₁-Zustand direkt an der Grenzfläche entsteht. Die Bildung des Excitons innerhalb des Pentacen-Festkörpers, dessen anschließende Migration zur Grenzfläche und die Bildung des Excitons auf C₆₀ seien hier vernachlässigt. Die Elementarprozesse ii) und iii) entsprechen Ladungstransferreaktionen zwischen Pentacen und C₆₀, so dass diese unter Verwendung einer geeigneten Ladungstransfertheorie berechnet werden können. Hier wurde der in Kap. 2 dargestellte MLJ-Ansatz gewählt. Bedingt durch die großen Energieunterschiede (s.u.) kann nicht von einem Ladungstransfer vom vibronischen Grundzustand des Edukts in den vibronischen Grundzustand des Produkts ausgegangen werden, so dass die angeregten Schwingungszustände bei der Berechnung der Transferraten berücksichtigt werden müssen.

Vergleich der Parameter für beide Grenzflächen Es sollen zunächst die für die Berechnung der Raten benötigten Parameter (v , ΔE , und λ_{ext}) für beide Morphologien analysiert werden. Anschließend erfolgt die Berechnung der Raten für CT und CR. Der Vergleich der Transferintegrale zeigt, dass diese sowohl für CT als auch für CR im liegenden Fall 20-25 mal größer sind als im stehenden Fall. Dies ist eine Folge der stärkeren räumlichen Überlappung der beiden π -Systeme in der liegenden Geometrie.^{73,74} λ_{ext} beträgt im stehenden (liegenden) Fall 0.469 (0.319) eV und die Differenz ergibt sich durch den in beiden Fällen unterschiedlichen Schwerpunktabstand (s. Gl. 3.8). Schließlich liegt der CT-Zustand an der liegenden Grenzfläche um 0.87 eV tiefer als im stehenden Fall. Die Stabilisierung resultiert aus der stärkeren Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch aufgrund des kleineren Abstands zwischen den beiden Molekülen. Die Differenz der Coulomb-Energie eines Elektronen-Loch-Paars im Abstand von 8.4 bzw. 13.7 Å (dies entspricht dem Schwerpunktabstand von Pentacen und C₆₀ in beiden Konformationen) beträgt 0.66 eV. Dies zeigt, dass die bessere Stabilisierung des CT-Excitons an der stehenden Grenzfläche hauptsächlich aus der größeren Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch resultiert. Der Beitrag der Umgebung zur Stabilisierung beträgt 0.21 eV (24 %). Vergleicht man die beiden Energien des CT-Excitons mit der auf ME-Niveau berechneten Energiedifferenz, so stellt man fest, dass das CT-Dimer an der stehenden Grenzfläche um 0.6 eV *stabiler* ist als an der liegenden Grenzfläche.¹²⁷ Der qualitative Unterschied ist höchstwahrscheinlich auf die unterschiedliche Beschreibung des CT-Excitons in beiden Fällen zurückzuführen: Während die Energie des CT-Excitons hier auf QM-Niveau ermittelt wird, wurde die Energie des CT-Dimers auf ME-Niveau ausschließlich als Coulomb-Energie berechnet.

CT- und CR-Raten an der stehenden Grenzfläche Das Reaktionsschema der stehenden Grenzfläche ist in Abb. 4.7a gezeigt. Die S₁-Anregungsenergie von Pentacen an der Grenzfläche beträgt 1.62 eV. In einer Gasphasenrechnung auf ADC(2)/TZVP-Niveau wurden 2.26 eV erhalten. Letztere ist in guter Übereinstimmung mit Messungen der Anregungsenergie in der Gasphase und in Edelgasmatrizen (2.19-2.31 eV)^{212,213} Die in der Simulation gefundene Rotverschiebung der Anregung um 0.64 eV ist konsistent mit Messungen in dünnen Pentacen-Filmen auf einem SiO₂-Substrat (1.8-1.9 eV).^{214,215} Durch Ladungstransfer vom Pentacen zum C₆₀ bildet sich das CT-Exciton. Dieses liegt 0.25 eV unterhalb des S₁-Zustands von Pentacen an der Grenzfläche. Mit den in Abb. 4.7a dargestellten weiteren Größen erhält man unter Verwendung von Gl. 3.3 eine CT-Rate von $5.03 \cdot 10^9$ Hz. Der CT-Zustand liegt 1.38 eV oberhalb des elektronischen Grundzustands. Die CR-Rate lässt sich analog zur CT-Rate berechnen und beträgt $3.69 \cdot 10^8$ Hz. Der Vergleich mit der

CT-Rate zeigt, dass die Bildung des CT-Excitons um Faktor zehn schneller ist als dessen Rekombination. Die Größenordnung der CT-Rate und die relative Abfolge von CT- und CR-Rate sind konsistent mit Rechnungen an einem idealisierten Pentacen- C_{60} -Dimer in der Gasphase in einer ähnlichen Orientierung.¹¹³

CT- und CR-Raten an der liegenden Grenzfläche An der liegenden Grenzfläche beträgt die S_1 -Anregungsenergie von Pentacen 1.63 eV (s. Abb. 4.7b), so dass davon ausgegangen werden kann, dass diese unabhängig von der relativen Orientierung von Pentacen bezüglich C_{60} ist. Der CT-Zustand liegt um 1.13 eV unterhalb des S_1 -Zustands von Pentacen. Zusammen mit den weiteren in Abb. 4.7b dargestellten Größen erhält man eine CT-Rate von $7.63 \cdot 10^{10}$ Hz. Diese ist um Faktor 15 größer als die entsprechende CT-Rate der stehenden Grenzfläche, wobei dies aus der Kombination aller Faktoren (ΔE , v und λ_{ext}) resultiert und nicht durch die Variation einer einzigen Größe erklärt werden kann. Weiterhin liegt der CT-Zustand 0.50 eV oberhalb des Grundzustands. Die CR-Rate beträgt $1.74 \cdot 10^{13}$ Hz, so dass die Rekombination des CT-Excitons um einen Faktor 228 schneller erfolgt als dessen Bildung. Der Vergleich mit der stehenden Grenzfläche zeigt zudem, dass die Rekombination an der liegenden Grenzfläche um ca. fünf Größenordnungen schneller erfolgt als an der stehenden Grenzfläche. Auch dies stimmt qualitativ mit Rechnungen an einem Pentacen- C_{60} -Modell dimer in einer ähnlichen Konformation überein.¹¹³

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass die Raten von CT und CR stark von der Orientierung der Moleküle an der Grenzfläche abhängen. Im stehenden Fall treten in beiden Fällen langsamere Raten als im liegenden Fall auf. Speziell an der liegenden Grenzfläche erfolgt die Rekombination des CT-Excitons sehr schnell. Die erhaltenen Raten werden im Folgenden mit den Raten für die Migration von Loch und Elektron in den Teilmorphologien verglichen werden.

4.10.2 Dissoziation des CT-Excitons: Migration des Elektrons auf C_{60}

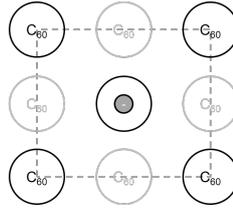
Die Raten der Migration des Elektrons vom C_{60} -Molekül, welches das CT-Exciton trägt, hin zu den Nachbarmolekülen der ersten Koordinationssphäre und in die entgegengesetzte Richtung sind im Schema 4.5 dargestellt. Die verwendete C_{60} -Teilmorphologie entspricht dem kubisch flächenzentrierten Polymorph von C_{60} . Von oben betrachtet (parallel zur z-Achse, s. Abb. 4.2 rechts) hat das negativ geladene C_{60} -Molekül des CT-Dimers insgesamt acht C_{60} -Nachbarn in zwei verschiedenen Lagen. Davon (vgl. Abb. 4.5a) liegen jeweils vier in der gleichen Ebene (auf den Ecken des Quadrats) und vier in der nächsten Ebene (auf drei, sechs, neun und zwölf Uhr).ⁱ Bedingt durch die Symmetrie der Kristallstruktur ist die elektronische Kopplung zwischen dem zentralen C_{60} -Molekül und allen acht Nachbarn gleich. Das Transferintegral des Elektronentransports (LUMO \leftrightarrow LUMO-Kopplung) beträgt 24.6 meV (BP86/TZVP).

Somit unterscheiden sich die Moleküle nur durch ihre Lageenergie, da das Elektron auf allen Molekülen unterschiedlich weit vom vom positiv geladenen Pentacen-Molekül des CT-Dimers entfernt und geringfügig anders orientiert ist.ⁱⁱ Die Differenz der Lageenergien zum Initialzustand (Elektron auf dem C_{60} -Molekül des CT-Dimers) beträgt zwischen 9 und 75 meV (liegend) und -26 und 43 meV (stehend). Dies zeigt, dass zur Migration

ⁱIm Folgenden wird die Bezeichnung der Position der Nachbarn mit Hilfe des Uhr-Schemas angegeben werden. Hierzu nimmt man an, dass sich das zentrale Molekül in der Mitte eines fiktiven Ziffernblattes befindet. Die Nachbarpositionen werden gemäß der Lage der Zahlen auf dem Ziffernblatt gekennzeichnet.

ⁱⁱEs wird angenommen, dass der jeweils andere Ladungsträger auf dem CT-Dimer verbleibt. Die Berechnung der simultanen Wanderung beider Ladungsträger ist vergleichsweise aufwendig, da für *jede* Kombination aus einem geladenen C_{60} - und Pentacen-Molekül die entsprechende Lageenergie des Systems ermittelt werden müsste.

4.10 Ergebnisse: Raten an der Pentacen- C_{60} -Grenzfläche



(a) Erste Koordinationssphäre von C_{60}

$6.33 \cdot 10^{11}$	$8.69 \cdot 10^{11}$	$3.09 \cdot 10^{11}$	$1.26 \cdot 10^{11}$	$1.31 \cdot 10^{11}$	$8.29 \cdot 10^{10}$
$4.58 \cdot 10^{11}$	$3.22 \cdot 10^{11}$	$8.99 \cdot 10^{11}$	$1.20 \cdot 10^{12}$	$1.70 \cdot 10^{12}$	$1.03 \cdot 10^{12}$
$1.54 \cdot 10^{11}$	●	$9.51 \cdot 10^{10}$	$8.48 \cdot 10^{10}$	●	$2.21 \cdot 10^{11}$
$8.75 \cdot 10^{10}$		$1.34 \cdot 10^{11}$	$1.56 \cdot 10^{12}$		$1.18 \cdot 10^{12}$
$6.04 \cdot 10^{11}$	$4.85 \cdot 10^{11}$	$2.18 \cdot 10^{11}$	$1.42 \cdot 10^{11}$	$6.51 \cdot 10^{10}$	$3.62 \cdot 10^{11}$
$4.80 \cdot 10^{11}$	$5.90 \cdot 10^{11}$	$1.19 \cdot 10^{12}$	$1.11 \cdot 10^{12}$	$2.17 \cdot 10^{11}$	$5.13 \cdot 10^{11}$

(b) Pentacen (001): C_{60} (stehend)

(c) Pentacen (01-1): C_{60} (liegend)

Tabelle 4.5: a) Schematische Darstellung der ersten Koordinationssphäre des C_{60} -Moleküls des CT-Dimers. Die gestrichelte Linie entspricht der kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle der C_{60} -Teilmorphologie. Die schwarz dargestellten C_{60} -Moleküle auf den vier Ecken liegen in der gleichen Ebene wie das Radikalanion; die grauen C_{60} -Moleküle befinden sich in der nächsten Lage.

b) Elektronentransferraten [Hz] in der C_{60} -Teilmorphologie. Jedes Tabellenfeld entspricht dem in der schematischen Darstellung (Abb. a) gezeigten C_{60} -Molekül an der äquivalenten Position. Die erste (zweite) Zahl jedes Feldes bezeichnet die Transferrate vom C_{60} in der Mitte zum Nachbarmolekül (vom Nachbarmolekül zum C_{60} in der Mitte).

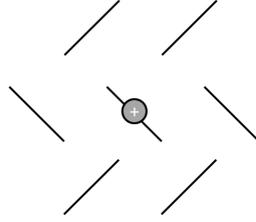
des Elektrons an der liegenden Grenzfläche immer Energie aufgewendet werden muss und ist konsistent mit der kompakteren Grenzfläche im liegenden Fall. Hier ist der Abstand zwischen den Schwerpunkten von C_{60} und Pentacen kleiner als im stehenden Fall, was eine größere, attraktive Coulomb-Stabilisierung des Elektronen-Loch-Paars zur Folge hat. Im Gegensatz dazu erfolgen die Sprünge an der stehenden Grenzfläche sowohl in energetisch tiefer als auch höher liegende Zustände der Zustandsdichte.

Die Transferraten an der stehenden Grenzfläche (s. Tab. 4.5b) liegen zwischen 10^{10} und 10^{12} Hz mit vergleichsweise ausgeglichenen Raten für Hin- und Rücktransfer.ⁱ Dies ist konsistent mit dem größeren Abstand zwischen Elektron und Loch und zeigt, dass – bedingt durch den größeren Abstand zwischen Loch und Elektron – das Elektron auf C_{60} unabhängiger wandern kann als im stehenden Fall. Für die liegende Grenzfläche werden ähnliche Transferraten wie im stehenden Fall beobachtet. Jedoch ist in sieben von acht Fällen auf Grund der negativen Reaktionsenergie für den Rücktransfer die entsprechende Rate um ca. eine Größenordnung größer als die Rate des Hintransfers, was darauf hinweist, dass an der liegenden Grenzfläche die Trennung des CT-Excitons durch Migration des Elektrons auf C_{60} erschwert ist.

Die CR-Rate beträgt $3.69 \cdot 10^8$ Hz an der stehenden und $1.74 \cdot 10^{13}$ Hz an der liegenden Grenzfläche. Das bedeutet, dass der Transfer des Elektrons vom ersten C_{60} -Molekül zu den C_{60} -Molekülen der ersten Koordinationssphäre (Hintransfer) an der stehenden Grenzfläche schneller erfolgt als die Rekombination des CT-Excitons und damit die Auskopplung des Elektrons aus dem CT-Exciton an der stehenden Grenzfläche erfolgreich verlaufen sollte.

ⁱ „Hin“ bezeichnet im Folgenden den Transfer vom Molekül im CT-Dimer (gekennzeichnet durch die graue Ladung in der Mitte jeder Tabelle) zu einem Nachbarmolekül. „Rück“ bezeichnet den Sprung in die entgegengesetzte Richtung.

4 Untersuchungen an der Pentacen- C_{60} -Grenzfläche



(a) Erste Koordinationssphäre von Pentacen

	$1.94 \cdot 10^{14}$	$3.30 \cdot 10^{13}$	
	$1.23 \cdot 10^{13}$	$2.33 \cdot 10^{13}$	
$6.56 \cdot 10^{12}$		+	$1.60 \cdot 10^{12}$
$1.75 \cdot 10^{12}$			$6.98 \cdot 10^{12}$
	$5.77 \cdot 10^{13}$	$1.60 \cdot 10^{14}$	
	$5.64 \cdot 10^{12}$	$3.53 \cdot 10^{13}$	

(b) Lochtransferraten

Tabelle 4.6: Stehende Grenzfläche: a) Schematische Darstellung der ersten Koordinationssphäre des Pentacen-Moleküls des CT-Dimers (Ansicht von oben).

b) Lochtransferraten [Hz] in der Pentacen-Teilmorphologie. Die Zuordnung der Raten zu den entsprechenden Molekülen erfolgt analog zu Schema 4.5. Die Rate des Lochtransfers in die nächste Schicht (bzw. zurück) beträgt $5.50 \cdot 10^7$ Hz ($3.95 \cdot 10^9$ Hz).

Im Gegensatz dazu ist die Rekombination des CT-Excitons an der liegenden Grenzfläche bis zu 100 Mal schneller als die Migration der Elektronen, so dass keine beweglichen Elektronen aus dem CT-Exciton ausgekoppelt werden können.

4.10.3 Dissoziation des CT-Excitons: Migration des Lochs auf Pentacen

Stehende Grenzfläche Die Raten der Lochmigration vom Pentacen-Molekül des CT-Dimers zu den benachbarten Pentacenen an der stehenden Grenzfläche sind in Tab. 4.6b gezeigt. Die erste Koordinationssphäre ist in Abb. 4.6a mit Blickrichtung entlang der z-Achse (s. Abb. 4.2 links) schematisch dargestellt. Auch hier sind symmetriebedingt einige Transferintegrale gleich: Die HOMO \leftrightarrow HOMO-Kopplung zwischen dem Pentacen-Molekül in der Mitte und seinen Nachbarn auf drei/neun Uhr beträgt 30.9 meV. Für die Pentacene auf ein/sieben bzw. fünf/elf Uhr beträgt das Transferintegral 44.9 bzw. 80.7 meV. Die entsprechende Kopplung mit den Nachbarmolekülen in der nächsten Pentacen-Ebene beträgt 1.2 meV. Die Lageenergieendifferenz zwischen dem Pentacen-Molekül in der Mitte und den Pentacenen der gleichen Ebene beträgt -71 bis 38 meV; für den Transfer in die nächste Ebene müssen 110 meV aufgewendet werden. Die Lochtransferraten betragen zwischen 10^{12} und 10^{14} Hz. In drei von sechs Fällen ist die Hinrate um einen Faktor zehn größer als die Rückrate (fünf, sieben und elf Uhr), in den drei anderen Fällen sind Hin- und Rückrate ähnlich. Der Vergleich mit den Raten für CT und CR zeigt, dass hier die Migration des Lochs auf Pentacen um bis zu sechs Größenordnungen schneller verläuft als Bildung und Rekombination des CT-Excitons. D.h., dass auch die Auskopplung von Löchern an der stehenden Grenzfläche aus dem CT-Exciton erfolgreich verläuft.

Liegende Grenzfläche Schließlich sind die Lochmigrationsraten der liegenden Grenzfläche in Abb. 4.7 zusammen mit einer schematischen Darstellung der Grenzfläche in zwei Ansichten (Abb. 4.7a: von der Seite; Abb. 4.7b: von oben) gezeigt. Symmetriebedingt sind auch hier einige Transferintegrale identisch: Die HOMO \leftrightarrow HOMO-Kopplung

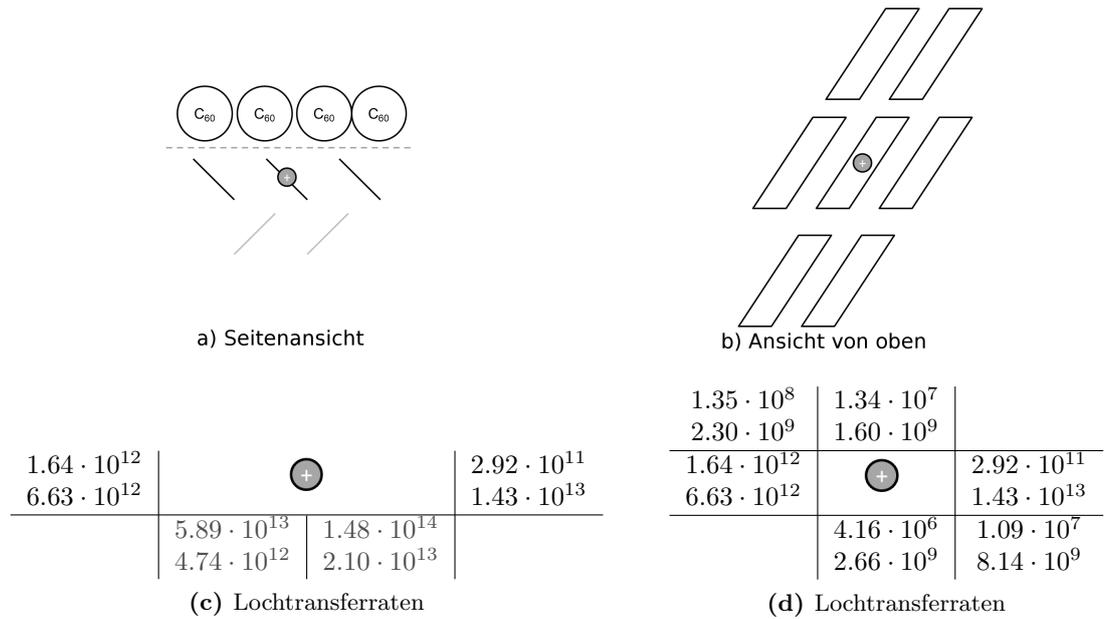


Tabelle 4.7: Liegende Grenzfläche: **a, b**): Schematische Darstellung der ersten Koordinationssphäre des Pentacen-Moleküls des CT-Dimers.

c,d) Lochtransferraten [Hz] in der Pentacen-Teilmorphologie. Die Zuordnung der Raten zu den entsprechenden Molekülen erfolgt analog zu Schema 4.5.

mit den beiden Pentacenen rechts und links des geladenen Moleküls (s. Abb. 4.7a) beträgt 30.6 meV. Die Kopplung mit den beiden Molekülen der nächsten Schicht (grau in Abb. 4.7a) beträgt 44.9 und 81.1 meV. Die Ansicht von oben (Abb. 4.7b) zeigt die verschiedenen Hüpfpartner, welche innerhalb der ersten Schicht an der Grenzfläche liegen. Die beiden Pentacen-Moleküle auf drei und neun Uhr entsprechen den beiden schwarz dargestellten Pentacen-Molekülen in der Seitenansicht. Für die Migration innerhalb der ersten Schicht beträgt das Transferintegral 1.2 meV (elf und fünf Uhr) und 0.7 meV (zwölf und sechs Uhr). Die Lageenergieunterschiede zwischen dem zentralen Pentacen und seinen Nachbarn in der gleichen Schicht (Abb. 4.7b) betragen zwischen 36 und 178 meV; bei der Wanderung in die nächste Schicht (Abb. 4.7a, grau) werden 65 bzw. 56 meV frei. Dies äußert sich auch in den entsprechenden Hinraten: Diese sind um Faktor zehn größer als die entsprechenden Rückraten ($1.48 \cdot 10^{14}$ und $5.89 \cdot 10^{13}$ Hz vs. $2.10 \cdot 10^{13}$ und $4.74 \cdot 10^{12}$ Hz). Die Migrationsraten für die Wanderung innerhalb der ersten Pentacen-Schicht betragen $\sim 10^6$ bis $\sim 10^9$ Hz für die Nachbarn entlang der langen Pentacenachse und $\sim 10^{12}$ bis $\sim 10^{12}$ Hz für die beiden Nachbarn auf drei/neun Uhr. In allen sechs Fällen ist der Rücktransfer um bis zu drei Größenordnungen schneller als der Hintransfer. Dies ist eine Konsequenz der positiven Lageenergieunterschiede und zeigt, dass in allen Fällen Energie aufgewendet werden muss, um die Migration des Lochs parallel zur Grenzfläche zu ermöglichen.

Der Vergleich mit der CR-Rate zeigt, dass der Transfer des Lochs vom zentralen Pentacen zu den Nachbarn nur in zwei von insgesamt acht dargestellten Fällen schneller oder ungefähr gleich schnell wie die Rekombination verläuft (Abb. 4.7aa, graue Moleküle). Damit ist – genau wie im Falle der Elektronen – nicht mit der effizienten Auskopplung von Löchern aus dem CT-Exciton an der liegenden Grenzfläche zu rechnen.

4.11 Diskussion: Bildung, Rekombination und Dissoziation des CT-Excitons an der Pentacen- C_{60} -Grenzfläche

In diesem Abschnitt wurden die Raten der Bildung und Rekombination des CT-Excitons untersucht und mit den Migrationsraten von Loch und Elektron in den Pentacen- und C_{60} -Teilmorphologien verglichen.

Es konnte anhand der beiden Konformationen gezeigt werden, dass sowohl die Bildung des CT-Excitons als auch dessen Zerfall durch Rekombination schneller an der liegenden als an der stehenden Grenzfläche erfolgen. In Gl. 3.3 ist erkennbar, dass das Transferintegral v quadratisch in die Ratengleichung eingeht. Die Rate ist genau dann maximal, wenn $\lambda_{\text{ext}} = -(\Delta E + \nu\hbar\omega_{\text{eff}})$. Weiterhin ist k_{max} dann proportional zu v^2 . Somit bestimmt das Transferintegral die maximal mögliche Rate und kann als Auswahlregel für den Ladungstransfer verstanden werden: Ist das Transferintegral hinreichend von Null verschieden, gilt dies auch für die zugehörige Rate.^{73,74} Somit ist die schnellere Bildung und die schnellere Rekombination des CT-Excitons an der liegenden Grenzfläche auf die um Faktor 20-25 größeren Transferintegrale zurückzuführen. Weiterhin zeigt dies, dass die Rate des Ladungstransfers in beide Richtungen von einem hohen Transferintegral profitiert, so dass nicht allein von der Höhe eines Transferintegrals auf eine effiziente Excitonentrennung geschlossen werden kann. Das Verhältnis von CT- zu CR-Rate wird durch die energetische Lage des CT-Excitons relativ zum Grundzustand beeinflusst: An der stehenden Grenzfläche ist die Energiedifferenz zwischen dem S_1 -Zustand des Pentacens und dem CT-Zustand kleiner als die Energiedifferenz zwischen Grund- und CT-Zustand, so dass hier die Bildung des CT-Excitons schneller erfolgt als die Rekombination; im Gegensatz dazu ist der CT-Zustand an der liegenden Grenzfläche stärker stabilisiert und liegt in der Nähe des elektronischen Grundzustands, so dass hier die Rekombination schneller erfolgt als die Bildung des CT-Excitons. Der Wechsel der relativen Abfolge von CT und CR wurde auch in Modell-Rechnungen für die planare P3HT-PCBM-Grenzfläche gefunden.²¹⁶ Hier wurde die starke Abhängigkeit der CT- und CR-Raten von der Reaktionsenergie ΔE anhand eines Dimers aus PCBM und Sexithiophen in einer mit dem planaren Modelldimer vergleichbaren relativen Orientierung (s. Abb. 4.1a) demonstriert. In Abhängigkeit der Lage des CT-Zustands relativ zum angeregten Zustand des Donors wurde ein Wechsel der Abfolge von CT und CR beobachtet, wobei der kritische Wert für ΔE von den Parametern λ_{ext} und v abhängt.

Die relative Stabilisierung der CT-Excitonen an beiden Grenzflächen ($\Delta = 0.87$ eV) resultiert hauptsächlich aus der unterschiedlichen Coulomb-Wechselwirkung innerhalb des CT-Excitons ($\Delta = 0.66$ eV). Weiterhin sind 0.21 eV der unterschiedlichen Stabilisierung des CT-Excitons durch die Umgebung geschuldet. Interessanterweise hat die Umgebung in der liegenden Konformation trotz des kleineren Abstands zwischen Elektron und Loch und der in diesem Fall kleineren CT-Dimer-Oberfläche (565 vs. 608 Å²) einen stärker stabilisierenden Einfluss auf das CT-Exciton. Dies zeigt, dass nicht die vom CT-Dimer zur Umgebung exponierte Oberfläche, sondern die relative Orientierung der Umgebungsmoleküle einen maßgeblichen Einfluss auf die energetische Stabilisierung des CT-Excitons hat: An der planaren Grenzfläche liegen in der ersten Koordinationssphäre zwei Nachbarpentacene in Verlängerung der Pentacen-Hauptachse (s. Abb. 4.7b); an der stehenden Grenzfläche ist dies nur für ein Pentacen-Molekül der Fall. Beachtet man zusätzlich, dass die Polarisierbarkeit von Pentacen entlang der Langachse maximal ist, so ergibt sich, dass das Loch auf dem Pentacen-Molekül an der liegenden Grenzfläche optimal durch zwei benachbarte Pentacene stabilisiert ist. An der stehenden Grenzfläche tritt diese Situation

nur für ein Nachbarpentacen auf, so dass hier die Stabilisierung des CT-Excitons durch die Umgebung weniger stark ausfällt.

Durch den Vergleich der Migrationsraten von Elektron und Loch in den C_{60} - und Pentacen-Teilmorphologien mit den Raten für die Bildung und Rekombination des CT-Excitons wurde gezeigt, dass der Transfer von Loch und Elektron vom Dimer, welches das CT-Exciton zu Beginn trägt, zu den Nachbarmolekülen an der liegenden Grenzfläche langsamer verläuft als die Rekombination des CT-Excitons. Dies gilt nicht für die stehende Grenzfläche: Hier erfolgt der Ladungstransfer weg vom Initial-Dimer um zwei bis vier Größenordnungen schneller als die Rekombination des CT-Excitons, so dass hier die Dissoziation des CT-Excitons in freie Ladungsträger möglich ist. Untersuchungen des Wachstums von Pentacen auf C_{60} und anderen inerten Substraten haben gezeigt, dass Pentacen vorzugsweise aufrecht auf dem Substrat aufwächst.^{184–188} Dies legt nahe, dass die Grenzflächenmorphologie der Pentacen- C_{60} -Solarzelle in der PHJ-Konfiguration hauptsächlich durch aufrecht stehende Pentacen-Moleküle dominiert wird, während in der BHJ-Konfiguration bedingt durch die größere Unordnung die liegende Orientierung zu einem größeren Anteil vorhanden sein sollte.¹¹³ Weiterhin sind die gemessenen Kurzschlussstromdichten von PHJ-Zellen bis zu sechs Mal größer als für BHJ-Zellen.^{113,176,217} Dies legt nahe, dass die hohe Kurzschlussstromdichte aus der schnellen Dissoziation des CT-Excitons an der stehenden Pentacen- C_{60} -Grenzfläche resultiert. Im Gegensatz dazu stellt die schnelle Rekombination des CT-Excitons in der planaren Konformation in BHJ-Zellen einen Verlustkanal dar, so dass hier nur geringe Kurzschlussstromdichten auftreten. Eine ähnliche Argumentation wurde auch in Ref. 113 vorgestellt. Jedoch wurden dort keine Migrationsraten von Loch und Elektron berechnet. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen jedoch, dass nicht direkt von den Raten für Bildung und Rekombination des CT-Excitons auf die Effektivität der Ladungstrennung an der Grenzfläche geschlossen werden kann. Vielmehr müssen die entsprechenden Raten mit den Migrationsraten verglichen werden, um eine Aussage über die Grenzflächenkinetik des CT-Excitons treffen zu können. Der Leser sei weiterhin darauf hingewiesen, dass die hier vorgestellten Ergebnisse einen Hinweis auf die unterschiedliche Performance der beiden Grenzflächengeometrien geben. Um definitiv zu zeigen, dass die aufrechte Orientierung von Pentacen an der Grenzfläche zu einer guten Konversion von Excitonen zu freien Ladungsträgern führt, müssten alle Raten (Dissoziation und Rekombination an der Grenzfläche und Migration im Festkörper) berechnet werden und die Exciton-Ladungsträger-Konversion im Rahmen einer kinetischen Monte-Carlo-Simulation untersucht werden. Dies steht jedoch außerhalb der Fragestellung dieser Dissertation und der Leser sei auf zukünftige Arbeiten in diesem Bereich verwiesen.

4.12 Zusammenfassung

Es wurden die Eigenschaften der Pentacen- C_{60} -Grenzfläche im Rahmen von QM/MM-Simulationen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass der experimentell gemessene VLS aus der gegenseitigen Polarisierung der Moleküle resultiert, wobei die Polarisationswechselwirkung durch den Pentacen-Quadrupol verursacht wird. Letzterer beeinflusst die Richtung des VLS (positive oder negative Polarisierung der beiden Komponenten) durch die Ausrichtung der positiven oder negativen Komponente bezüglich der C_{60} -Oberfläche. Schließlich wurden die Raten für die Bildung und Rekombination des CT-Excitons und dessen Zerfall durch Migration der Ladungsträger in den Festkörper untersucht. Es wurde gefunden, dass die Migration der Ladungsträger an der stehenden Grenzfläche schneller als die Rekombination erfolgt, was zu einer effizienten Konversion der Excitonen in

4 Untersuchungen an der Pentacen- C_{60} -Grenzfläche

freie Ladungsträger führt. Dies erklärt die hohe Kurzschlussstromdichte von Pentacen- C_{60} -OPV-Zellen in der PHJ-Konfiguration.

5 Untersuchungen an der TTF-TCNQ-Grenzfläche: Ursache des Grenzflächendipols

Teile dieses Kapitels wurden unter dem Titel *Methodological Aspects of the Quantum-Chemical Description of Interface Dipoles at the TTF/TCNQ Interfaces* zur Veröffentlichung an das *Journal of Chemical Theory and Computation* gesendet.

5.1 Einleitung

In diesem Kapitel sollen die Eigenschaften der TTF-TCNQ-Grenzfläche unter Verwendung von QM/MM-Untersuchungen charakterisiert werden. Dabei wird die Größe des QM- und MM-Raums variiert und die Konvergenz der Eigenschaften untersucht. Als QM-Methoden werden korrelierte *ab initio* Methoden (CAS-MRCI, MP2 und CC2) sowie DFT-Methoden zum Einsatz kommen. Es soll dabei auf die Frage nach der Natur des elektronischen Grundzustands (partieller oder vollständiger Ladungstransfer) sowie dessen Eigenschaften eingegangen werden. Damit verbunden ist auch die Frage nach der Ursache des experimentell beobachteten Oberflächendipols. In Kap. 5.2 wird auf den aktuellen Stand der Literatur eingegangen werden. Anschließend werden die TTF-TCNQ-Modell-Morphologien und der verwendete QM/MM-Ansatz erläutert werden (Kap. 5.5). Schließlich werden in Kap. 5.6 und 5.8 die Ergebnisse, welche aus QM/MM-Untersuchungen zweier TTF-TCNQ-Grenzflächenmodelle gewonnen wurden, präsentiert werden. Abschließend werden in Kap. 5.7 und 5.9 die Ergebnisse diskutiert und mit experimentellen Daten verglichen.

5.2 Literaturübersicht

5.2.1 TTF

Tetrathiofulvalen (TTF, s. Abb. 5.1) ist ein organischer Halbleiter, der sich durch eine vergleichsweise geringe Festkörperionisierungsenergie von 5.6 eV auszeichnet.¹³³ Die zu Beginn der 1970er-Jahre entdeckte ungewöhnliche, hohe Stabilität und die Festkörpereigenschaften des einfach positiv geladenen Radikalkations führten zur Entwicklung der Materialklasse der organischen Metalle.^{218,219} Diese aus organischen Halbleitern bestehenden Materialien zeichnen sich durch für Metalle typische Eigenschaften wie metallischer Glanz, hohe Leitfähigkeit und eine Abnahme des Leitungswiderstands mit sinkender Temperatur aus. Durch die Substitution von einzelnen H-Atomen des aromatischen Grundkörpers durch andere funktionelle Gruppen kann eine Vielzahl von TTF-Derivaten mit unterschiedlichen Eigenschaften hergestellt werden. Eine Suche in der reaxys[©]-Datenbank (Stand: 10.01.2012) lieferte beispielsweise 8242 verschiedene Treffer basierend auf dem TTF-Grundgerüst in den unterschiedlichsten Substitutionsmustern. Durch die Substitution der Heteroatome durch isolobale Fragmente (z. B. höhere Homologe des Schwefels) kann die Zahl möglicher Kombinationen um ein Vielfaches erweitert werden.

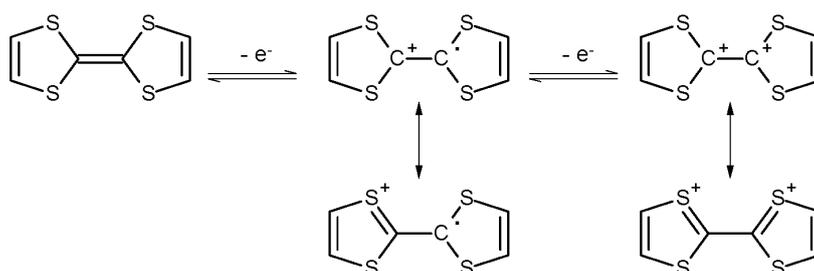


Abbildung 5.1: TTF (Tetrathiofulvalen bzw. korrekter 2,2'-bis(1,3-dithiolylyden) sowie dessen Redoxtransformationen. Die Bildung des Kations und Dikations ist durch den Gewinn an Konjugation durch die Bildung eines oder zwei Ditholium-Ringe zu erklären.

Seit der Entdeckung der ersten auf TTF basierenden organischen Halbleiter, verschiedenen TTF-Salzen (z.B. $[\text{TTF}^+\text{Cl}^-]$ im Jahr 1970)²²⁰ und der metallische Verbindung TTF-TCNQ²¹⁹ (im Jahr 1973), stellt das TTF-Molekül eines der am Häufigsten untersuchten Heterocyclen dar.²²¹ Beginnend in den 1980er-Jahren konzentrierte sich die Forschung in TTF-basierten Systemen u.A. auf die Entwicklung metallischer Leitfähigkeit in organischen Halbleitern, Supraleitfähigkeit und erst in neueren Jahren auf das Feld organischer Feldeffekttransistoren.^{222–226} Wudl *et al.* konnten zeigen, dass TTF durch seine niedrigen Redoxpotenziale (0.34 und 0.78 V für die erste und zweite Oxidation gegen Ag/AgCl in Acetonitril)²²¹ stabile Radikalkationen ausbilden kann. Die Stabilität des ein- und zweifach geladenen Radikalkations ist auf den Gewinn von Konjugationsenergie zurückzuführen, welche aus dem Übergang von der Dithiolylyden- im neutralen zur Ditholium-Gruppe im Radikalkation nach der Oxidation des Moleküls entsteht (s. Abb. 5.1). Auf Grund der relativen Stabilität des Radikalkations und des energetisch hoch liegenden HOMOs des Moleküls wird TTF und seine Derivate überwiegend als Elektronendonormaterial eingesetzt.

5.2.2 TCNQ

7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan (TCNQ, Abb. 5.2) ist ebenfalls ein organischer Halbleiter. Dieser hat eine vergleichsweise hohe Festkörperelektronenaffinität ($\sim 2.8 \text{ eV}$).^{50,227,228} Bringt man TCNQ in Kontakt mit Elektronendonatoren, so kann ein molekulares Radikal-anion entstehen wenn dessen Bildungsenthalpie negativ ist. In erster Näherung lässt diese sich aus der Ionisierungsenergie des Donors und der Elektronenaffinität des Akzeptors berechnen. Es ist jedoch zu beachten, dass der Ladungstransfer vom Donor zum Akzeptor sowohl von der gebildeten Donor-Akzeptor-Struktur als auch von der Morphologie des Donor-Akzeptor-Systems abhängt.¹⁹⁶

Das LUMO des ungeladenen ist nichtbindend bezüglich der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung und weist einen Phasenwechsel entlang der $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ -Funktionalität auf, so dass die Reduktion des Moleküls zu einer Abnahme der formalen Bindungsordnung der Dreifachbindung führt (s. Abb. 5.2b). Dies hat eine Verlängerung der Bindungen der $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ -Einheit zur Folge und kann mittels Infrarotspektroskopie (Verringerung der Bindungskraftkonstante und Rotverschiebung der CN-Streckschwingung) experimentell nachgewiesen werden. Für das neutrale Molekül beträgt die Schwingungswellenzahl der CN-Streckschwingung 2227 cm^{-1} , im Radikal-anion von $[\text{K}^+\text{TCNQ}^-]$ 2183 cm^{-1} .²²⁹ Auf Grund der linearen Beziehung zwi-

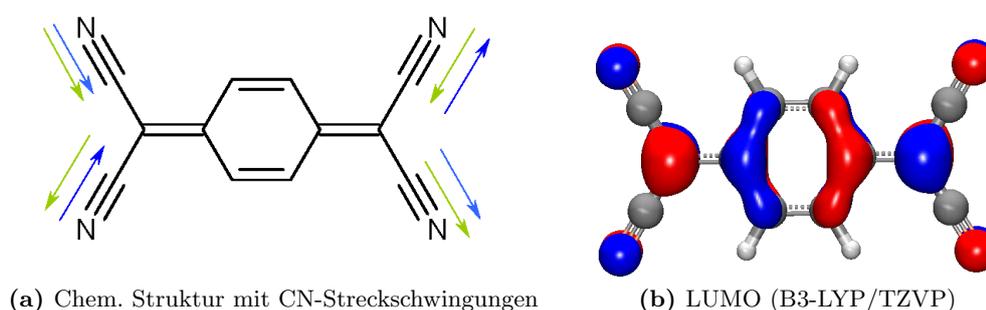


Abbildung 5.2: a) Chemische Struktur von 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan (TCNQ) mit der CN-Valenzschwingung parallel zur langen Molekülachse (blau, b_{2u}) bzw. parallel zur kurzen Molekülachse (grün, b_{3u})
 b) Das LUMO ist nichtbindend bezüglich der $C\equiv N$ -Dreifachbindung und weist einen Phasenwechsel entlang der $C-C\equiv N$ -Funktionalität auf, so dass eine Besetzung des LUMOs mit Elektronendichte zu einer Verringerung der Schwingungswellenzahl der CN-Streckschwingung führt.

schen der Schwingungswellenzahl und der Ladung des Moleküls kann diese als Indikator für die Ladung des Moleküls verwendet werden.^{229–232}

5.2.3 Verbindungen aus TTF und TCNQ

TTF-TCNQ-Kokristall Durch die Kombination von TTF als Donor mit TCNQ als Akzeptor konnte 1973 erstmals eine organische Verbindung mit metallischen Eigenschaften hergestellt werden: Ferraris *et al.*²¹⁹ gelang die Synthese eines TTF-TCNQ-Kokristalls mit einer Leitfähigkeit von $1.47 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (bei 66 K), die mit der des Kupfers ($10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 298 K) vergleichbar ist. Die Struktur des Kokristalls zeigt ein säulenartiges Packungsmotiv mit parallel zueinander angeordneten Molekülstapeln. Diese bestehen jeweils aus TTF- oder TCNQ-Molekülen, die so entlang der Stapelrichtung liegen, dass ihre π -Ebenen zueinander parallel sind. Die Stapel sind auf Grund der Translation der Moleküle entlang ihrer langen Achse geschert. Durch die Überlappung der π -Orbitale kommt es zur Ausbildung einer Bandstruktur, welche die hohe eindimensionale Leitfähigkeit innerhalb des Stapels erklärt.⁴⁹ Der Transfer von Ladung zwischen Donor und Akzeptor konnte mittels UV/VIS-Spektroskopie bestätigt werden.²¹⁹ Basierend auf Strukturuntersuchungen mittels elastischer Neutronenstreuung und Röntgenbeugung beträgt der durchschnittliche Ladungstransfer vom TTF zu TCNQ $0.59 e^-$ pro TTF/TCNQ-Dimer.⁵¹ Auf Grund des großen Abstands zwischen den TTF- bzw. TCNQ-Stapeln ist davon auszugehen, dass keine signifikante Hybridisierung zwischen den Grenzorbitalen von Donor (HOMO_{TTF}) und Akzeptor ($\text{LUMO}_{\text{TCNQ}}$) stattfindet, so dass die hohe Leitfähigkeit auf eine Dimension (entlang der Stapelrichtung des Kristalls) limitiert ist.³⁹

Dünne TTF-TCNQ-Filme Die Größenabhängigkeit der metallischen Leitfähigkeit der TTF-TCNQ-Partikel konnte durch Untersuchung dünner TTF-TCNQ-Filme auf Alkalihalogenidsubstraten (NaCl, KCl, KBr, jeweils 001-Oberfläche) nachgewiesen werden.²³³ Die TTF-TCNQ-Filme wurden durch Verdampfung von TTF-TCNQ-Pulver hergestellt. Hierbei konnte an Hand von temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen gezeigt werden, dass die Aktivierungsenergie des Ladungstransports von der Größe der TTF-TCNQ-Domänen abhängt. Die Abnahme der Aktivierungsenergie mit der Zunahme der Kris-

tallitgröße wurde auf die Verringerung der Korngrenzflächen zurückgeführt, so dass die Leitfähigkeit von der Größe des Systems abhängt. Für das gleiche System konnte die Temperaturabhängigkeit des Ladungstransfers von TTF zu TCNQ nachgewiesen werden.²³⁴ Dabei wurde das Verhältnis zwischen TCNQ und TCNQ^- mittels ultravioletter Photoelektronenspektroskopie (UPS) als Funktion der Temperatur quantifiziert. Mit abnehmender Temperatur wurde ein erhöhter Anteil von TCNQ^- beobachtet. Dies wurde durch die Verringerung der thermischen Vibration des Substrats erklärt: Das Transferintegral zwischen HOMO_{TTF} und $\text{LUMO}_{\text{TCNQ}}$, welches den Ladungstransfer moderiert, ist abhängig von der relativen Verschiebung der beiden Moleküle.¹³³ Nimmt nun die thermische Energie ab, so sinkt die Vibration des Substrats. Dadurch wird die Konjugation innerhalb eines TTF-TCNQ-Films weniger gestört, so dass sich die effektive Konjugationslänge erhöht. Dies wiederum führt zu einem erhöhten Bestreben, Ladung vom Donor zum Akzeptor zu transferieren, da sich nun Loch und Elektron über eine größere Zahl von Molekülen verteilen können, was zu einer energetisch günstigen Situation führt.

Die Verschiebung des Vakuumniveaus (VLS) und der damit verbundene Ladungstransfer vom TTF zum TCNQ wurde in einer weiteren Studie mittels UPS untersucht.²³⁵ Dazu wurden abwechselnd Schichten von TTF und TCNQ auf ein Aluminiumoxid-Substrat aufgedampft. Der VLS zwischen Donor und Akzeptor beträgt unabhängig von der Depositionsreihenfolge 0.6 eV. Dieser wurde dem *pinning* der Austrittsarbeit beim HOMO bzw. LUMO von Donor bzw. Akzeptor zugeschrieben, was dem Transfer einer ganzzahligen Ladung zwischen den beiden Molekülen entspricht.

TTF-TCNQ-Dimer im Festkörper und in Lösung Baetz *et al.*²³⁶ und Tsiperman *et al.*²³⁰ konnten experimentell nachweisen, dass der Ladungstransfer vom TTF zum TCNQ eine Funktion der Polarität der Umgebung der beiden Moleküle ist. Die Einlagerung eines TTF-TCNQ-Dimers in die Poren des polaren Zeolits Y führt dazu, dass der CT-Zustand den Grundzustand des Dimers darstellt, da dieser durch die starke Coulomb-Wechselwirkung mit den Na-Atomen im Inneren des Zeolits stabilisiert wird.²³⁶ In einem TTF-TCNQ-System, in dem beide Moleküle durch eine starre Brücke mittels σ -Bindungen miteinander verbunden sind, konnte nachgewiesen werden, dass der Grundzustand im unpolaren Lösungsmittel Toluol keine Ladungstrennung aufweist.²³⁰ Dies wurde durch das Vorhandensein einer breiten CT-Bande um 1300 nm und Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR), die die Abwesenheit von Radikalen bestätigte, demonstriert. In Dimethylformamid (polares Lösungsmittel) hat der elektronische Grundzustand CT-Charakter. Hier konnten Anionen- und Kationenradikale mittels ESR- und UV/VIS-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Charakterisierung einer laminierten TTF-TCNQ-Grenzfläche Alves *et al.*³⁹ gelang die Herstellung einer TTF-TCNQ-Grenzfläche, indem sie auf einen – auf einem Substrat befestigten – TCNQ-Kristall einen dünnen TTF-Kristall aufbrachten. Dieser blieb auf der TCNQ-Kristalloberfläche haften. Messungen des temperaturabhängigen Oberflächenwiderstands ergaben Werte zwischen einem und 30 k Ω , was auf eine (vergleichsweise) hohe Leitfähigkeit hinweist. Zudem konnte in einigen Fällen metallisches Verhalten der temperaturabhängigen Leitfähigkeit nachgewiesen werden. Nimmt man eine Oberflächendichte von $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ und einen Ladungstransfer von $0.59 e^-$ an,^{39,51} so lässt sich eine Beweglichkeit von 0.7-21 cm^2/Vs abschätzen (s. Gl. 5.1). Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der Mobilität organischer Feldeffekttransistoren, in denen TTF (oder Homologe) verwendet wurden ($\mu \sim 0.1 - 1.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$).²³⁷ Zum Vergleich betrug der Widerstand der einzelnen TTF- und TCNQ-Kristalle mehr als 1 G Ω . Im Kokristall mit eindimensionaler Leitfähigkeit tritt bei 54 K eine Peierls-Verzerrung auf. Diese ist nicht für die laminierte

TTF-TCNQ-Grenzfläche beobachtbar, so dass sich die elektronischen Strukturen von Kokristall (eindimensionale Leitfähigkeit) und Grenzfläche (zweidimensionale Leitfähigkeit) zwangsläufig unterscheiden. Weiterhin wurde spekuliert, dass die Ladungsträger an der TTF-TCNQ-Grenzfläche nicht in den TTF- bzw. TCNQ-Festkörper delokalisieren, so dass die leitende Schicht an der Oberfläche nur eine Dicke von einigen Moleküllagen aufweisen sollte.

Ladungstransfer in einer selbstorganisierenden TTF-TCNQ-Monolage Ausgehend von thiolsubstituierten TTF-Derivaten konnte der Ladungstransfer zwischen TTF und TCNQ in einer selbstorganisierenden Monolage (SAM) quantifiziert werden:²³¹ Bringt man zuerst ein thiolsubstituiertes TTF auf eine Goldoberfläche, bildet sich ein dichter Film, bei der die Langachsen der TTF-Moleküle parallel zur Oberflächennormalen von Gold ausgerichtet sind. Die in einem zweiten Schritt aufgebrachten TCNQ-Moleküle können nicht in die TTF-Monolage eindringen und es bildet eine zweite Schicht unbekannter Orientierung. Mittels Infrarotspektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass in diesem Fall keine Übertragung von Ladung zwischen Donor und Akzeptor stattfindet. Bringt man jedoch beide Moleküle gleichzeitig in Kontakt mit der Au-Oberfläche, so bildet sich eine gemischte Monolage, die einen Ladungstransfer in Höhe von $0.6 e^-$ aufweist.

Theoretische Untersuchung eines TTF-TCNQ-Dimers Die Wechselwirkung zwischen TTF und TCNQ an der Grenzfläche wurde nicht in dem Maße wie der TTF-TCNQ-Kokristall theoretisch untersucht. Im Rahmen einer theoretischen Studie auf *Multi-Configurational Self-consistent Field* (MC-SCF)-Niveau für verschiedene TTF-TCNQ Dimerre konnte gezeigt werden, dass *restricted* Kohn-Sham- oder Hartree-Fock-Methoden zur Beschreibung der Grenzflächeneigenschaften geeignet sind, sofern nur partieller Ladungstransfer an der Grenzfläche auftritt.¹³³ Der experimentell beobachtete Grenzflächendipol von $0.6 eV$ ^{235,238} wurde durch partiellen Ladungstransfer ($\sim 0.12 e^-$) vom TTF- zum TCNQ-Molekül und elektronische Polarisierung erklärt. Zudem wurde die Abhängigkeit von Dipolmoment und Ladungstransfer von der lateralen Position der beiden Moleküle im Abstand von 3.5 \AA untersucht. Die Änderung des Ladungstransfers mit der Verschiebung konnte auf die Variation der elektronischen Kopplung zwischen dem TTF-HOMO und dem TCNQ-LUMO zurückgeführt werden. Schließlich konnte auf Basis isolierter Monomer sowie der Dimer-Rechnung gezeigt werden, dass die Ionisationsenergie (HOMO) und Elektronenaffinität (LUMO) der Moleküle von der elektronischen Polarisierung an der Grenzfläche beeinflusst werden. Die Untersuchungen blieben jedoch limitiert auf ein TTF-TCNQ-Grenzflächendimer. Weiterhin wurden keine angeregten Zustände untersucht.

5.3 Zu untersuchende Fragestellungen

Obwohl der Ladungstransfer im TTF-TCNQ-Kokristall zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte, ist die Frage nach der Entstehung des Grenzflächendipols sowie nach dem elektronischen Grundzustand (vollständiger oder teilweiser Ladungstransfer) an der Grenzfläche trotz intensiver theoretischer und experimenteller Studien weiterhin ungeklärt. Deshalb soll im vorliegenden Kapitel vornehmlich auf die folgenden Fragestellungen eingegangen werden:

- Welches ist der elektronische Grundzustand an der Grenzfläche und inwiefern ist dieser abhängig von der Umgebung?
- Findet eine Lokalisierung des Elektronen-Loch-Paars an der Grenzfläche statt?

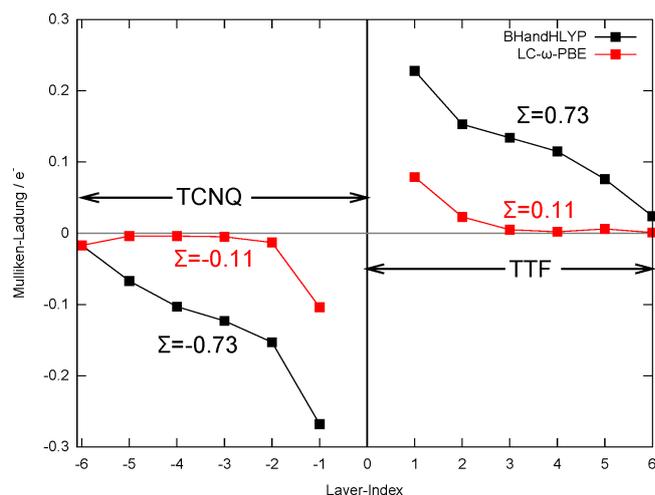


Abbildung 5.3: Mittels DFT berechnete Mulliken-Ladungen pro Molekül in einem TTF-TCNQ-Stapel analog zu Abb. 5.4 bestehend aus je 6 Donor- und Akzeptormolekülen. Weiterhin ist die Summe der Ladungen für alle Donor- bzw. Akzeptormoleküle angegeben. Die dargestellten Rechnungen wurden von Tanguy van Regemorter, Universität Mons, Belgien durchgeführt.

- Wie groß ist der Ladungstransfer an der TTF-TCNQ-Grenzfläche und was ist die Ursache des Grenzflächendipols?

Zur Beantwortung dieser Fragen werden korrelierte Rechnungen auf CAS-MRCI-Niveau (*Configuration Interaction based on Multi-Configurational Self-Consistent Field Calculations*) für TTF-TCNQ-Grenzflächenmodelle verschiedener Größe präsentiert. Die erhaltenen Daten werden mit weniger aufwendiger *ab initio* Methoden (z.B. MP2 und DFT für den Grundzustand, CC2 und ADC(2) für den angeregten Zustand) verglichen und zur Kalibration von (abstandsabhängigen) Dichtefunktionalen herangezogen.

5.4 DFT-Berechnung der Eigenschaften: Hinweise auf das (teilweise) Versagen von DFT

Die beschränkte Verlässlichkeit von Rechnungen auf DFT-Niveau ist in Abb. 5.3 am Beispiel zweier verschiedener DFT-Funktionalen illustriert. Es ist der Verlauf der Ladungen pro Molekül in einem Dodecamer (jeweils sechs TTF- und TCNQ-Moleküle) für zwei verschiedene Austauschkorrelationsfunktionale (BHandHLYP mit 50% HF-Austausch und LC- ω -PBE) dargestellt. Die Anordnung der Moleküle entspricht dem in Abb. 5.4 dargestellten Hexamer mit zwei zusätzlichen Molekülen an beiden Enden. Die jeweils benachbarten Moleküle sind so angeordnet, dass deren π -Ebenen einen Abstand von 3,5 Å haben. Wie in der Abbildung ersichtlich ist, unterscheidet sich der Ladungstransfer deutlich je nach Wahl des Funktionals: Während BHandHLYP einen nahezu vollständigen Ladungstransfer von insgesamt 0,73 e⁻ über alle Moleküle hinweg postuliert, sagt das LC- ω -PBE-Funktional nur einen auf die ersten vier Grenzflächenmoleküle limitierten partiellen Ladungstransfer von insgesamt 0,11 e⁻ voraus. Die physikalisch sinnvollere Beschreibung bei Miteinbeziehung der Langreichweitenkorrektur stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein.³⁹

Es muss jedoch beachtet werden, dass – unter der Annahme, dass LC- ω -PBE den Grundzustand des Systems korrekt beschreibt – erst eine Aussage über den Ladungstransfer an

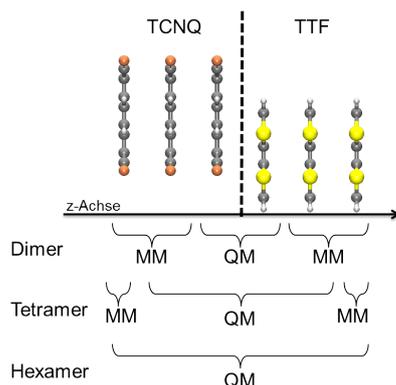


Abbildung 5.4: Modellkomplex zur Simulation der TTF-TCNQ-Grenzfläche. Der Abstand zwischen den π -Ebenen der einzelnen Moleküle beträgt jeweils 3.5 \AA . Die Verschiebung der beiden benachbarten TTF- und TCNQ-Moleküle entlang der langen Achse wurde gewählt, um die für die Ladungstransfer verantwortliche Kopplung (HOMO_{TTF} mit $\text{LUMO}_{\text{TCNQ}}$) zu maximieren.¹³³ Zur Untersuchung der Konvergenz der berechneten Eigenschaften wurde die Zahl der Donor- und Akzeptormoleküle in der QM-Region sukzessive erhöht ($1/1 \rightarrow 3/3$). Die jeweils verbleibenden Moleküle wurden auf MM-Niveau mittels atomzentrierter ESP-Punktloadungen beschrieben.

der Grenzfläche getroffen werden kann, wenn die energetische Lage des CT-Zustands relativ zum Grundzustand bekannt ist. Ist die Aufspaltung kleiner als die thermisch verfügbare Energie kT , so ist der Ladungstransfer trotzdem möglich. Erst bei einem Energieabstand zwischen Grund- und angeregtem Zustand, der größer als die thermisch verfügbare Energie ist (ca. 0.025 eV bei 300 K), kann eine Aussage über die Ladungsverteilung an der Grenzfläche im elektronischen Grundzustand gemacht werden.

Es bleibt also festzustellen, dass auf einen Zustand beschränkte Untersuchungen auf DFT-Niveau nur begrenzte Aussagekraft haben. Stattdessen müssen weitere Untersuchungen auf korreliertem *ab initio* Niveau durchgeführt werden. Diese können anschließend zur Kalibrierung von DFT-Methoden verwendet werden.

5.5 Beschreibung der verwendeten Morphologien

5.5.1 Eindimensionaler Hexamer-Stapel als Grenzflächenmodell

Es wurden QM und QM/MM-Rechnungen an dem in Abb. 5.4 dargestellten TTF-TCNQ-Hexamer durchgeführt. Im Allgemeinen ist die Wechselwirkung zweier Moleküle mit konjugierten π -Systemen besonders ausgeprägt, wenn die beiden Moleküle so zueinander liegen, dass deren π -Systeme miteinander in Kontakt stehen.¹³³ Zudem ist das den Ladungstransfer charakterisierende Transferintegral abhängig von der relativen Orientierung von Donor und Akzeptor. Bezüglich der Verschiebung parallel zur langen Molekülachse (gestrichelte Linie) ist das Transferintegral zwischen dem benachbarten TTF- und TCNQ-Molekül in der in Abb. 5.4 dargestellten Anordnung maximal (300 meV).¹³³ Der Abstand zwischen den π -Ebenen zweier benachbarter Moleküle beträgt 3.5 \AA . Ausgehend von einem TTF-TCNQ-Dimer ($1/1$) an der Grenzfläche wurde die Größe des QM-Raums von $1/1$ auf $3/3$ Donor/Akzeptor-Moleküle parallel zur z-Achse erweitert und die Konvergenz der Grenzflächeneigenschaften (Dipol, Ladungstransfer und energetischer Abstand zwischen dem nicht-ladungstrennten und dem CT-Zustand) mit steigender Zahl der Moleküle im QM-

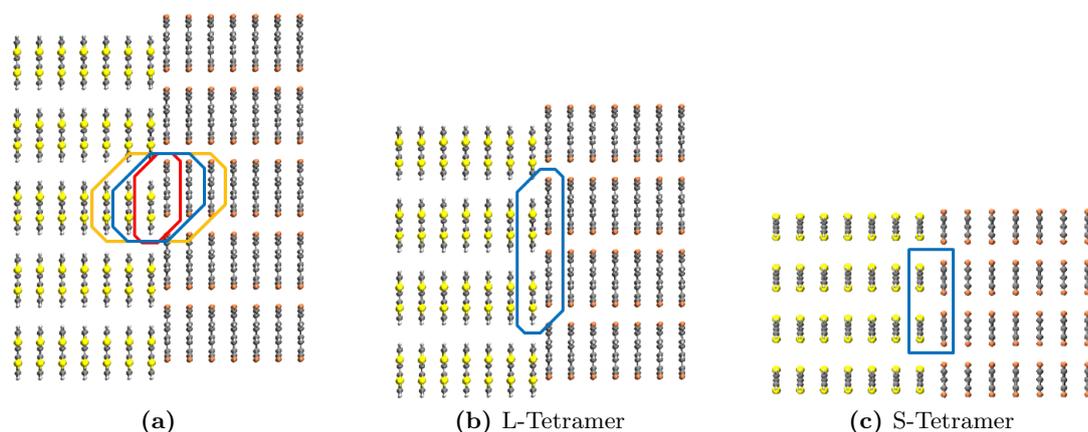


Abbildung 5.5: Morphologie der größeren idealisierten TTF-TCNQ-Grenzfläche aus verschiedenen Blickrichtungen mit Definition der QM/MM-Modelle. Der Abstand zwischen den π -Ebenen der einzelnen Moleküle beträgt 3.5 \AA . Der jeweilige QM-Bereich der verschiedenen Simulationen ist durch farbige Rahmen gekennzeichnet. Die Moleküle außerhalb des QM-Bereichs wurden entweder durch atomzentrierte ESP-Ladungen oder durch einen Multipolfit beschrieben. Letzterer beinhaltet die elektronische Polarisierung auf MM-Niveau durch die Miteinbeziehung von atomzentrierten induzierten Dipolen (AMOEBAKraftfeld). **a)** Blickrichtung entlang der y-Achse mit QM/MM-Dimer (rot), -Tetramer (blau) und -Hexamer (orange), **b)** Blickrichtung entlang der y-Achse mit QM/MM-L-Tetramer, **c)** Blickrichtung entlang der x-Achse mit QM/MM-S-Tetramer

Bereich untersucht. Die Nomenklatur der TTF-TCNQ-Grenzflächenkomplexe ist in Abb. 5.4 dargestellt. Zusätzlich wurde ein Oktamer untersucht, in dem je ein weiteres TTF- bzw. TCNQ-Molekül auf beiden Seiten des Hexamers hinzugefügt wurde. Dabei blieb der QM-Raum auf das Hexamer beschränkt.

5.5.2 Idealisierte dreidimensionale Grenzflächenmorphologie

Die Morphologie der größeren idealisierten TTF-TCNQ-Modellgrenzfläche ist in Abb. 5.5 in verschiedenen Ansichten dargestellt. Die Struktur wurde durch Replikation des eindimensionalen Stapels in x- und y-Richtung erzeugt. Analog zum vorigen Abschnitt wurde die Konvergenz der berechneten Eigenschaften als Funktion der Größe des QM-Raums analysiert.

Zusätzlich zur Erweiterung entlang der Oberflächennormalen (z-Achse, s. Abb. 5.4) konnte die Donor-Akzeptor-Kontaktfläche im QM-Bereich erhöht werden, indem dieser entlang der Grenzfläche erweitert wurde. Da die Koordination der Stapel in x- und y-Richtung nicht identisch ist, wird die Erweiterung entlang x- und y-Richtung getrennt voneinander untersucht. Die aus je zwei TTF- und TCNQ-Molekülen bestehenden Tetramere werden im Folgenden als L-Tetramer (Abb. 5.5b) und S-Tetramer (Abb. 5.5c) bezeichnet. Sie unterscheiden sich dadurch, dass die beiden TTF-TCNQ-Dimere so ausgerichtet sind, dass die beiden langen Molekülachsen (L-Tetramer) oder kurzen Molekülachsen (S-Tetramer) auf einer Geraden liegen. Im ersten Fall überlappen die beiden Stapel durch die Verschiebung von Donor- und Akzeptor, so dass sich die Wechselwirkung innerhalb des Tetramers von der im symmetrischen S-Tetramer unterscheidet. Im S-Tetramer hingegen liegt eine symmetrische Struktur vor, da die beiden Dimere durch Spiegelung ineinander überführt werden können.

5.6 Ergebnisse: Eindimensionaler Hexamer-Stapel

5.6.1 Dimer

Tab. 5.1 zeigt für das TTF-TCNQ-Dimer im QM/MM-Ansatz den Ladungstransfer von TTF zu TCNQ berechnet mit der Mulliken-Methode. Zum Vergleich sind die nach der Löwdin-Methode berechneten Ladungen in Klammern angegeben. Weiterhin ist das Dipolmoment entlang der z-Achse (s. Abb. 5.4) aufgeführt. Ein positives Vorzeichen entspricht einer Ausrichtung des Dipolmomentvektors ($\delta^- \rightarrow \delta^+$) parallel zur z-Richtung – also vom TCNQ zum TTF. Es wurde die Abhängigkeit der Resultate vom Basissatz (SV(P) und TZVPⁱ) sowie von der Größe des CAS-Raums untersucht. n bezeichnet die Zahl der Elektronen, die sich in m aktiven Orbitalen befinden. Die Wahl des Basisraums erfolgte gemäß der Erläuterungen in Abschnitt 3.2.1. (2,2)-CAS bezeichnet den zur Berechnung der Eigenschaften von nicht-ladungsgetrenntem und CT-Zustand minimal sinnvollen aktiven Raum: Dieser beinhaltet die Molekülorbitale des Dimers, die dem HOMO von TTF als besetztes Donor-Orbital und dem LUMO von TCNQ als unbesetztes Akzeptororbital entsprechen. Weiterhin sind in Tab. 5.1 die Energiedifferenzen $\Delta E(\text{CT})$ zwischen dem nicht-ladungsgetrennten und dem CT-Zustand angegeben. Ist $\Delta E(\text{CT})$ unabhängig von der Wahl des aktiven Raums bzw. der darin enthaltenen Orbitale positiv, so stellt der nicht-ladungsgetrennte Zustand den Grundzustand des Systems dar.

Ladungstransfer und Dipolmoment im Grundzustand Da die beiden Moleküle kein Dipolmoment haben, sind alle von null verschiedenen Dipolmomente auf eine Wechselwirkung (Polarisation oder Ladungstransfer) zwischen Donor und Akzeptor zurückzuführen. Der nach der Mulliken-Methode berechnete Ladungstransfer vom TTF- (positive Partialladung) zum TCNQ-Molekül (negative Partialladung) beträgt je nach Größe des aktiven Raums zwischen $0.09 e^-$ (minimaler CAS-Raum mit SV(P)-Basis) und $0.10 e^-$ (größter CAS-Raum mit SV(P)-Basis) und ist somit unabhängig von dessen Größe. Die nach der Löwdin-Methode berechneten Ladungen sind nur geringfügig größer als die entsprechenden Mulliken-Ladungen und folgen dem gleichen Trend, weshalb im weiteren Verlauf auf deren Angabe verzichtet wird.

Das Dipolmoment reagiert erfahrungsgemäß empfindlicher auf die korrekte Beschreibung der Ausläufer der Wellenfunktion, so dass dessen Sensibilität bezüglich der Auswahl des CAS-Raums größer sein sollte als dies im Falle der Mulliken-Ladungen beobachtet wurde.¹³ Für den Grundzustand kann eine Zunahme des Dipolmoments von 2.6 D (minimaler CAS-Raum mit SV(P)-Basis) auf 3.4 D (größter CAS-Raum mit TZVP-Basis) beobachtet werden. Die Konvergenz des Dipolmoments ist für die kleinere SV(P)-Basis bereits im Falle des (4,4)-CAS-Raumes erreicht. Die Werte zeigen weiterhin, dass die Zunahme des Dipolmoments eher auf die erhöhte Flexibilität der Wellenfunktion, welche mit der Verwendung eines größeren Basissatzes einhergeht, zurückzuführen ist, als auf die Vergrößerung des aktiven Raums. In allen Fällen zeigt der Vektor des Dipolmoments vom TCNQ- zum TTF-Molekül. Im MO-Schema des Dimers entspricht das HOMO (LUMO) des Komplexes dem HOMO (LUMO) von TTF (TCNQ) (nicht abgebildet), was mit der Richtung von Ladungstransfer und Dipolmoment übereinstimmt. Eine klassische Näherung des Dipolmoments durch zwei entgegengesetzt geladene Punktladungen im Schwerpunktsabstand des Dimers liefert einen Grenzflächendipol von 2.5 D unter Verwen-

ⁱDie Berechnung von Mulliken-Ladungen unter Verwendung des TZVP-Basissatzes ist nur beschränkt aussagekräftig, da Elektronen in diffusen Basisfunktionen falschen Atomen zugeordnet werden können.¹³ Deshalb dienen die entsprechenden Werte nur zur Orientierung und werden nicht in der Diskussion berücksichtigt.

(n,m)-CAS-MRCI Basissatz	(2,2) SV(P)	(2,2) TZVP	(4,4) SV(P)	(4,4) TZVP	(6,6) SV(P)	(6,6) TZVP
Ladung (Grundzustand) / e ⁻	0.09 (0.11)	0.11 (0.16)	0.10 (0.12)	0.13 (0.18)	0.10 (0.12)	0.15 (0.20)
Dipol (Grundzustand) / D	2.6	3.1	2.7	3.2	2.7	3.4
Ladung (CT-Zustand) / e ⁻	0.92 (0.94)	0.90 (0.94)	0.90 (0.93)	0.88 (0.92)	0.90 (0.93)	0.86 (0.90)
Dipol (CT-Zustand) / D	14.8	14.3	14.7	14.1	14.7	14.9
$\Delta E(\text{CT})$ / eV	1.24	1.05	0.81	0.69	0.68	0.58

Tabelle 5.1: QM/MM-(n,m)-CAS-MRCI Rechnungen für das TTF/TCNQ-Dimer im Modellkomplex (Abb. 5.4) für zwei verschiedene Basissätze (SV(P) und TZVP) als Funktion der Größe des aktiven CAS-Raums. Die Eigenschaften des Dimers wurden auf QM-Niveau berechnet während die restlichen vier Moleküle durch atomzentrierte ESP-Ladungen ersetzt wurden. Die Ladungen wurden als Mulliken-Ladungen berechnet. Zum Vergleich sind die nach der Löwdin-Methode berechneten Ladungen in Klammern angegeben. ΔE ist der Energieunterschied zwischen dem partiell-ladungsgetrennten und dem CT-Zustand des Grenzflächendimers.

derung der (6,6)-MRCI-CAS/TZVP-Daten. Das QM-Dipolmoment beträgt 3.4 D, so dass 72 % des Grenzflächendipols auf einen Ladungstransfer und 28 % auf elektronische Polarisierungseffekte zurückzuführen sind. Die Analyse des CI-Vektors ermöglicht eine exaktere Charakterisierung der Ladungstransfers im Grundzustand. Der CI-Vektor ist zu 0.73, 0.08 und 0.01 aus den Konfigurationen [222000], [221100], [202200] zusammengesetzt. Die Konfiguration [222000] entspricht der Situation, in der keine elektronische Anregung vom TTF zum TCNQ stattfindet. In den beiden anderen Konfigurationen wird ein (zwei) Elektronen vom HOMO (HOMO-1) ins LUMO von TCNQ transferiert. Dies zeigt, dass der partielle Ladungstransfer *nicht* auf die Linearkombination (Hybridisierung) von HOMO_{TTF} und $\text{LUMO}_{\text{TCNQ}}$ zurückzuführen ist - vielmehr entsteht dieser durch Beimischung von CT-Anregungen zum nicht-ladungsgetrennten Grundzustand.

Ladungstransfer im CT-Zustand Der CT-Zustand ist durch einen Ladungstransfer in Höhe von 0.90 bis 0.92 e^- vom TTF- zum TCNQ-Molekül charakterisiert und ist wiederum unabhängig von der Größe des CAS-Raums. Auf Basis der Löwdin-Ladungen ist der Ladungstransfer geringfügig höher (0.93 bis 0.94 e^-). Jedoch ist der geringe Unterschied zwischen beiden Methoden vernachlässigbar. Die Richtung des Ladungstransfers ist konsistent mit der Abfolge der Grenzorbitale im MO-Schema des Dimers. Alle Berechnungen stimmen dahingehend überein, dass selbst im CT-Zustand ein Ladungsrücktransfer in Höhe von $\sim 0.1 e^-$ vom TCNQ- zum TTF-Molekül - also kein vollständiger Ladungstransfer - auftritt. Der CI-Vektor des CT-Zustands auf (6,6)-MRCI-CAS/TZVP-Niveau zeigt, dass sich dieser zu 74 % und 7 % aus den Konfigurationen [22110] (HOMO-LUMO-Einfachanregung) und [222000] (nicht-ladungsgetrennter Zustand) zusammensetzt. Analog zum Grundzustand resultiert der partielle Ladungsrücktransfer also nicht aus der Linearkombination von HOMO und LUMO, sondern ebenfalls aus der Beimischung der Determinante des nicht-ladungsgetrennten Zustands zur CT-Determinante. Dies wird auch durch die starke elektronische Kopplung zwischen HOMO_{TTF} und $\text{LUMO}_{\text{TCNQ}}$ in Höhe von 343 meV ($\langle \varphi_i | \mathbf{F} | \varphi_j \rangle$ mit \mathbf{F} als Fockmatrixoperator)⁷⁴ bestätigt. Hier wird deutlich, dass im Rahmen der Marcus-Theorie ein hohes Transferintegral sowohl Hin- als auch Rücktransfer von Ladung beeinflusst (s. Gl. 2.26). Lediglich der Energieunterschied zwischen den beiden Zuständen entscheidet, welcher der beiden Zustände in welchem Umfang bevölkert wird.

Dipolmoment des CT-Zustands Das Dipolmoment des CT-Zustands beträgt je nach Methode zwischen 14.3 und 14.9 D. Im Gegensatz zum Grundzustand ist eine geringere Empfindlichkeit des Dipolmoments bezüglich der Methode zu beobachten (max. 4 %). Das auf klassische Weise (Elektronen-Loch-Paar im Abstand von 3.5 Å) erhaltene Dipolmoment beträgt 16.8 D. Unter Verwendung der atomzentrierten ESP-Ladungen des Radikalkations (TTF) und Radikalanions (TCNQ) anstelle von Punktladungen ergeben sich auf Grund der planaren Geometrie der beiden Moleküle identische Werte. Berücksichtigt man den partiellen Rücktransfer, so ergibt sich mit einer Ladung von 0.9 e^- im gleichen Abstand ein Dipol von 15.1 D, was sehr gut mit dem QM-Dipol übereinstimmt. Dies zeigt in Übereinstimmung mit dem CI-Vektor des CT-Zustands, dass der angeregte Zustand nicht zu 100 % als Elektronen-Loch-Paar beschrieben werden kann. Stattdessen muss der teilweise Rücktransfer von Ladung vom TCNQ zum TTF berücksichtigt werden.

Energieunterschied zwischen Grund- und CT-Zustand Die Anregungsenergie $\Delta E(\text{CT})$ reagiert erwartungsgemäß sensibler auf die Variation der verwendeten Methode. Der Einfluss des Basissatzes auf die Anregungsenergie beträgt 0.2 eV ((2,2)-CAS und (4,4)-CAS) bzw. 0.1 eV ((6,6)-CAS). Die bessere Übereinstimmung der beiden Basissätze im Falle des

QM: Dimer, DFT-Funktional Basissatz	BH-LYP SV(P)	CAM-B3-LYP SV(P)	LC- ω -PBE* SV(P)
Ladung (Grundzustand) / e^-	0.22	0.22	0.09
Dipol (Grundzustand) / D	4.6	4.5	2.6
Ladung (CT-Zustand) / e^-	0.83	0.87	0.95
Dipol (CT-Zustand) / D	13.5	13.9	15.0
$\Delta E(\text{CT})$ / eV	0.43	0.43	0.46

Tabelle 5.2: Ladungstransfer (berechnet als Mulliken-Ladung), Dipolmoment und Energieunterschied Δ zwischen Grund- und CT-Zustand des Dimers berechnet mit verschiedenen Austauschkorrelationsfunktionalen. Der CT-Zustand entspricht dem Triplett-Zustand des Dimers. LC- ω -PBE* entspricht dem LC- ω -PBE-Funktional mit $\omega = 0.45 \text{ a}_0^{-1}$ statt dem Standard-Wert von 0.33 a_0^{-1} (s. auch S. 91).

(6,6)-Referenzraums ist auf die höhere Anzahl von Determinanten (ca. 620000 vs. 161000 bzw. 48000) zurückzuführen. Werden mehr Determinanten im CI-Verfahren berücksichtigt, können die Beschränkungen, welche aus dem zu kleinen Basissatz resultieren, besser kompensiert werden. Vergrößert man den aktiven Raum vom (2-2)-CAS zum (6,6)-CAS, so sinkt $\Delta E(\text{CT})$ von $1.24 \rightarrow 0.68$ (SV(P)) bzw. von $1.05 \rightarrow 0.58$ eV (TZVP). Jedoch platzieren alle Methoden übereinstimmend den CT-Zustand über den nicht-ladungsgetrennten Zustand, so dass der elektronische Grundzustand des Grenzflächendimers durch partiellen Ladungstransfercharakter charakterisiert ist, während der CT-Zustand einen elektronisch angeregten Zustand darstellt.

Vergleich mit MP2- und CC2-Rechnungen Da die Berechnung der Eigenschaften unter Benutzung von CAS-MRCI-Methoden sehr aufwendig und rechenintensiv ist, ist es wünschenswert, diese auch mit weniger teuren Methoden (z.B. MP2 oder auch DFT) vorherzusagen. Der Vergleich der oben dargestellten Ergebnisse zeigt, dass sich die MP2-Methode sehr gut zur Beschreibung des elektronischen Grundzustands des Dimers eignet. Der (partielle) Ladungstransfer und das Dipolmoment betragen $0.13 e^-$ SV(P) und 3.6 D (TZVP). Dies stimmt sehr gut mit den CAS-MRCI-Referenzdaten ($0.10 e^-$ und 3.4 D) überein. Weiterhin lässt sich der CT-Zustand hauptsächlich als HOMO-LUMO-Einfachanregung von TTF zum TCNQ darstellen, so dass eine eindeterminantenbasierte Methode zur Berechnung der Anregungsenergie gute Ergebnisse liefern sollte. Vergleicht man die auf CC2/TZVP-Theorieniveau berechnete Anregungsenergie $\Delta E(\text{CT})$ (0.57 eV) mit dem auf CAS-MRCI-Referenzwert (0.58 eV), so zeigt sich, dass die CC2-Methode auf Grund der guten Übereinstimmung zur Berechnung der Anregungsenergie im Dimer geeignet ist.ⁱ

Vergleich mit DFT-Rechnungen (Grundzustand) Tab. 5.2 zeigt den Ladungstransfer (Mulliken-Ladung), das Dipolmoment sowie ΔE für Grund- und CT-Zustand des Dimers berechnet auf DFT-Niveau. Es wurden drei verschiedene Austauschkorrelationsfunktionale (BH-LYP, CAM-B3-LYP und LC- ω -PBE*)ⁱⁱ in Kombination mit dem SV(P)-Basissatz getestet. Für BH-LYP und CAM-B3-LYP beträgt der partielle Ladungstrans-

ⁱEs sei darauf hingewiesen, dass die Berechnung der Anregungsenergie auf CAS-MRCI-Niveau 21 Tage benötigte, während die CC2-Rechnung innerhalb von nur 2 Tagen abgeschlossen war. Die lange Rechenzeit resultierte aus den ca. 490000 variationell behandelten Konfigurationen.

ⁱⁱCAM-B3-LYP und LC- ω -PBE gehören zur Klasse der Austauschkorrelationsfunktionale mit Langreichweitenkorrektur. LC- ω -PBE* entspricht dem Standard-LC- ω -PBE-Funktional mit $\omega = 0.45 \text{ a}_0^{-1}$ statt $\omega = 0.33 \text{ a}_0^{-1}$. Details zur Kalibration sind auf S. 91 angegeben.

	TTF	TCNQ		TTF	TCNQ
LUMO	3.28	-2.16	LUMO	2.89 (-0.39)	-2.15 (+0.01)
HOMO	-6.81	-9.54	HOMO	-7.13 (-0.32)	-9.38 (+0.16)

(a) Isolierte Moleküle (b) Grenzflächendimer

Tabelle 5.3: Orbitalenergien (RHF/SV(P), in eV) der isolierten Moleküle und an der Grenzfläche (QM/MM-Model: Dimer). Die Verschiebung der Orbitalenergien (in eV) im Vergleich zu den isolierten Molekülen ist in Klammern angegeben.

fer im Grundzustand $0.22 e^-$ mit einem Dipolmoment von 4.5 bzw. 4.6 D. Bei Verwendung von LC- ω -PBE* werden geringere Werte für Ladungstransfer und Dipolmoment erhalten ($0.09 e^-$ bzw. 2.6 D). LC- und CAM-Funktionale unterscheiden sich hinsichtlich des Verhältnisses von HF- und DFT-Austausch bei großen Elektron-Elektron-Abständen r .¹³⁹ Das Verhältnis von HF- und DFT-Austausch konvergiert bei CAM-Funktionalen für $r \rightarrow \infty$ zu einem konstanten, von null verschiedenen Wert. Für LC-Funktionale verschwindet der Beitrag des DFT-Austausches für $r \rightarrow \infty$, so dass nur noch HF-Austausch übrig bleibt, was zu einer Verringerung des Ladungstransfers an der Grenzfläche führt. Vergleicht man die DFT-Ergebnisse mit den in Tab. 5.1 gezeigten MRCI-Werten, so stellt man fest, dass LC- ω -PBE* die beste Übereinstimmung mit den Kalibrationsdaten für den Grundzustand zeigt.

Vergleich mit DFT-Rechnungen (CT-Zustand) Der CI-Vektor der Anregung zeigt, dass der CT-Zustand des Dimers einem nahezu vollständigen Ladungstransfer entspricht. Bei hinreichend großem Abstand zwischen Elektron und Loch sind Singlett- und Triplett-Exciton isoenergetisch, da Austauscheffekte wegen des großen Abstandes verschwinden. Somit können die Eigenschaften des CT-Zustands auf Basis der Triplett-Elektronendichte des Dimers berechnet werden, wenn es gelingt, eine entsprechend lokalisierte Elektronendichte im Rahmen einer SCF-Berechnung zu erhalten. Dieser Ansatz hat den Vorteil, dass keine zeitabhängige DFT verwendet werden muss.ⁱ Weiterhin kann eine eventuell auftretende Lokalisierung des CT-Excitons (s. Tetramer und Oktamer) berücksichtigt werden. Tab. 5.2 zeigt den Ladungstransfer (Mulliken-Ladung), das Dipolmoment und $\Delta E(\text{CT})$. $\Delta E(\text{CT})$ entspricht der Differenz der elektronischen Energien des Dimers im S_0 - und T_1 -Zustand. Der Ladungstransfer beträgt in Abhängigkeit des Funktionals 0.83 - $0.93 e^-$ mit einem Dipolmoment von 13.5-14.6 D. Dipolmoment und Ladungstransfer skalieren dabei linear, so dass die Zunahme des Dipolmoments in der Reihe BH-LYP, CAM-B3-LYP und LC- ω -PBE* auf die Zunahme des Ladungstransfers zurückzuführen ist. Der Energieabstand zwischen Grund- und CT-Zustand beträgt 0.43 - $0.46 eV$. Im Vergleich zu den MRCI-Kalibrationswerten wird der CT-Zustand um ca. $0.2 eV$ unterschätzt.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass das modifizierte Austauschkorrelationsfunktional LC- ω -PBE* den Ladungstransfer und das Dipolmoment von Grund- und CT-Zustand sehr gut beschreibt. Dies ist vor allem im Hinblick auf die Rechenzeit wichtig, da bei wesentlich geringerem Aufwand nahezu qualitative Ergebnisse unter Verwendung von DFT gewonnen werden können.

Vergleich mit UPS-Daten Neben dem Dipolmoment, dem Ladungstransfer und dem Energieunterschied zwischen nicht-ladungstrenntem und CT-Zustand kann die Wechsel-

ⁱOftmals ist die TD-DFT-Methode für neuere Funktionale (noch) nicht in quantenchemischen Codes implementiert, da dazu die zweite Ableitung des Funktionals benötigt wird.

(n,m)-CAS-MRCI Basissatz	(2,2) SV(P)	(4,4) SV(P)
Ladung (Grundzustand) / e ⁻	0.02, 0.13, -0.13, -0.02	0.03, 0.14, -0.14, -0.03
Dipol (Grundzustand) / Debye	4.6	4.9
Ladung (CT-Zustand) / e ⁻	0.16, 0.71, -0.71, -0.16	0.17, 0.68, -0.68, -0.17
Dipol (CT-Zustand) / Debye	19.3	19.3
$\Delta E(\text{CT})$ / eV	0.62	0.34

Tabelle 5.4: QM/MM-(n,m)-CAS-MRCI Rechnungen für das TTF/TCNQ-Tetramer im Modellkomplex (s. Abb. 5.4) für den SV(P) Basissatz als Funktion der Größe des aktiven Raums der CAS-Optimierung. Die Eigenschaften des Tetramers wurden auf QM-Niveau berechnet während die restlichen beiden Moleküle durch atomzentrierte ESP-Ladungen auf MM-Niveau behandelt wurden. Die Ladungen wurden als Mulliken-Ladungen für jedes Molekül im QM-Raum berechnet. $\Delta E(\text{CT})$ ist der Abstand zwischen dem partiell-ladungstrennten und dem CT-Zustand des Tetramers.

wirkung an der Grenzfläche durch die Verschiebung der Orbitalenergien vor und nach der Kontaktierung der beiden Moleküle an der Grenzfläche charakterisiert werden.¹³³ Es muss beim Vergleich mit den hier zitierten experimentellen Arbeiten jedoch beachtet werden, dass in keiner UPS-Studie Angaben über die Morphologie der untersuchten TTF/TCNQ-Grenzfläche gemacht wurde. Somit wird deutlich, dass ein direkter Vergleich der hier vorgestellten mit den experimentellen Daten nur eingeschränkt möglich ist. Weiterhin muss beachtet werden, dass Umgebungseffekte in der eindimensionalen Morphologie nur sehr eingeschränkt berücksichtigt werden können. Tab. 5.3 zeigt die Orbitalenergien (RHF/SV(P)) von HOMO und LUMO von TTF, TCNQ und dem TTF-TCNQ-Dimer (QM/MM). Im Vergleich zum isolierten TTF-Molekül sind HOMO und LUMO von TTF um 0.32 eV (HOMO) bzw. 0.39 eV (LUMO) stabilisiert. Für das TCNQ-Molekül beträgt die Destabilisierung des HOMOs 0.16 eV, während das LUMO nicht verschoben wird. Ähnliche Trends (mit Ausnahme des hier unbeeinflussten TCNQ-LUMOs) wurden für das TTF-TCNQ-Grenzflächendimer (ohne Berücksichtigung der weiteren Moleküle im Rahmen eines QM/MM-Modells) gefunden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Verschiebung der Energieniveaus aus der Wechselwirkung zwischen Donor- und Akzeptor und nicht aus Umgebungseffekten resultiert.¹³³ Die Stabilisierung des TTF-HOMOs wurde in UPS-Experimenten bestätigt: Für eine TCNQ-Schicht von 8 nm Dicke, die auf eine TTF-Schicht aufgebracht wurde, wurde eine Absenkung des HOMOs von TTF um 0.25 eV gemessen.²³⁵ In einer weiteren TTF/TCNQ-Studie wurde eine Stabilisierung des HOMOs von TTF um 0.3 eV an der TTF/TCNQ-Grenzfläche im Vergleich zu dessen Festkörperriveau gefunden.²³⁹ Eine Veränderung des TCNQ-HOMOs wurde nicht beobachtet. Auf Grund der Tatsache, dass das HOMO von TCNQ nur sehr wenig angehoben wird, ist es denkbar, dass diese geringe Veränderung nicht experimentell nachvollziehbar ist. Weiterhin könnte das hier präsentierte Bild durch Festkörpereffekte, welche nur im Rahmen eines größeren Grenzflächenmodells miteinbezogen werden können (s. Abschnitt 5.8), verändert werden, so dass der Vergleich zwischen Simulation und Experiment bis hierher nur eingeschränkt möglich ist.

5.6.2 Tetramer

Tab. 5.4 zeigt den Ladungstransfer pro Molekül im QM-Raum, das Dipolmoment entlang der z-Achse und $\Delta E(\text{CT})$ für das TTF-TCNQ-Tetramer (s. Abb. 5.4) berechnet auf MRCI-

CAS/SV(P)-Theorieniveau mit zwei verschiedenen CAS-Räumen. Das Tetramer unterscheidet sich vom Dimer des vorhergehenden Abschnitts dadurch, dass die beiden mittleren TTF- und TCNQ-Moleküle ebenfalls in den QM-Raum aufgenommen wurden. Die äußeren beiden Moleküle wurden wie auch im Dimer durch atomzentrierte ESP-Ladungen auf MM-Niveau beschrieben.

Ladungstransfer und Dipolmoment im Grundzustand Der Ladungstransfer ist für jedes Molekül des QM-Raums einzeln angegeben. Dies bietet die Möglichkeit, die Delokalisierung der Ladung auf die einzelnen Moleküle im QM-Bereich zu untersuchen. Analog zum Dimer ist der elektronische Grundzustand durch partiellen Ladungstransfer in Höhe von insgesamt $0.15\text{-}0.17 e^-$ charakterisiert, wobei die Abhängigkeit von der Größe des CAS-Raums auch hier nur sehr schwach ausgeprägt ist. Die Mulliken-Ladung zeigt zudem, dass der Hauptanteil (0.02 vs. $0.13 e^-$ auf (2,2)-CAS-MRCI-Theorieniveau) der Partialladung auf der ersten Moleküllage an der Grenzfläche verbleibt, was auf Grund der Coulomb-Anziehung zwischen beiden Ladungen energetisch günstig ist. Der CI-Vektor des Grundzustands setzt sich zu 74 % und 10 % aus den Konfigurationen [2200] (nicht-ladungsgetrennter Grundzustand) und [2110] (HOMO-LUMO-Einfachanregung) zusammen. Damit lässt sich – analog zum Dimer – auch hier der partielle Ladungstransfer als Beimischung von CT-Anregungen zur Grundzustandsdeterminante beschreiben.

Berechnet man das Dipolmoment semi-klassisch (s. Abb. 5.6), so erhält man ein Gesamtdipolmoment von 3.9 D, wobei 2.4 D auf das Molekülpaar an der Grenzfläche und 1.5 D auf das Molekülpaar in der zweiten Lage entfallen. Dazu wurde angenommen, dass das Dipolmoment aus der Superposition der Einzelmomente der ersten und zweiten Moleküllage resultiert. Trotz des geringeren Ladungstrfers in die zweite Moleküllage ist deren Beitrag zum Dipolmoment durch den hohen Abstand (10.5 \AA) nicht vernachlässigbar. Die Differenz zwischen dem elektrostatischen und dem Gesamtdipol auf QM-Ebene (4.9 D) ergibt den Beitrag der elektronischen Polarisierung zum Grenzflächendipol (1.0 D). Das bedeutet, dass im Falle des Tetramers 80 % des Grenzflächendipols auf einen Ladungstransfer zurückzuführen sind, während die restlichen 20 % aus Polarisierungseffekten resultieren. Der Vergleich des partiellen Ladungstrfers von Di- und Tetramer ((2,2)-CAS/SV(P)-Theorieniveau) zeigt, dass die Ladungsübertragung im Tetramer geringfügig größer ist als im Dimer (0.09 vs. $0.15 e^-$). Das Dipolmoment im Grundzustand ist um 1.5 D größer als im Dimer (basierend auf den jeweils besten Werten), was demonstriert, dass sich Polarisierungseffekte und partieller Ladungstransfer – letzterer in sehr viel geringerem Umfang – auch auf die zweite Moleküllage erstrecken. Die Visualisierung der Grenzorbitale auf RHF/SV(P)-Niveau zeigt, dass das HOMO bzw. LUMO des Tetramers Koeffizienten auf beiden TTF- bzw. TCNQ-Molekülen haben: Das HOMO (LUMO) stellt die negative (positive) Linearkombination der HOMOs (LUMOs) der beiden TTF-(TCNQ)-Moleküle dar (vgl. Abb. 5.7). Somit verteilt sich der partielle Ladungstransfer im nicht-ladungsgetrennten Zustand über insgesamt vier Moleküle, so dass die Zunahme des Dipolmoments durch zwei Effekte erklärt werden kann: 1) Stärkere Delokalisierung der Ladung über insgesamt vier Moleküle und 2) Polarisierung der Elektronendichte der zweiten Moleküllage durch den erhöhten Ladungstransfer in der ersten Moleküllage.

Ladungstransfer und Dipolmoment im CT-Zustand Für den CT-Zustand beträgt der Ladungstransfer analog zum Dimer insgesamt $0.87 e^-$ ((2,2)-CAS-MRCI) bzw. $0.85 e^-$ ((4,4)-CAS-MRCI), so dass dieser auch für den CT-Zustand unabhängig von der Größe des CAS-Raums ist. Auf Grund der hohen elektronischen Kopplung zwischen TTF und TCNQ findet auch hier ein Ladungsrücktransfer in Höhe von $\sim 0.1 e^-$ statt. Die Aufschlüsselung der Ladungsdichte pro Molekül im CT-Zustand zeigt, dass der Großteil des

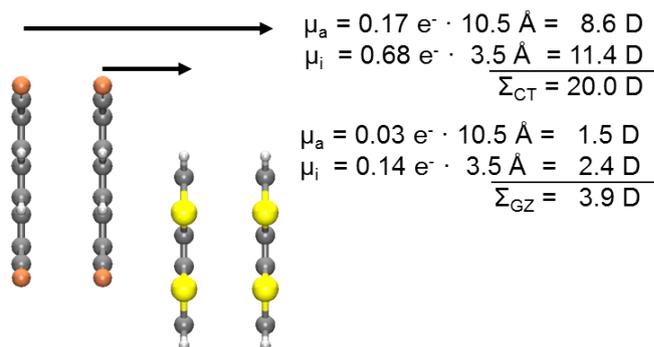


Abbildung 5.6: Berechnung des Dipolmoments des Tetramers auf Basis eines semi-klassischen Dipol-Modells für den Grund- (GZ) und CT-Zustand. Das aus dem Ladungstransfer resultierende Dipolmoment ergibt sich aus dem Produkt der transferierten Ladung (Mulliken-Ladung jedes Moleküls) mit dem Abstand der π -Ebenen. Es wurde weiterhin angenommen, dass sich das resultierende Gesamtmoment additiv aus den Beiträgen des inneren (i) und äußeren (a) Dimers zusammensetzt.

Ladungstransfers ($0.68\text{-}0.71 e^-$) zwischen den beiden direkt benachbarten Donor- und Akzeptormolekülen stattfindet. Es ist jedoch bemerkenswert, dass $0.16\text{-}0.17 e^-$ in der zweiten Moleküllage lokalisiert sind, so dass sich das CT-Exciton auf insgesamt vier Moleküle erstreckt.

Berücksichtigt man nur die anziehende Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch im CT-Exciton, so sollte sich dieses vollständig in der ersten Lage lokalisieren: Berechnet man die Coulomb-Energie der Ladungsverteilung auf Basis von Punktladungen im Schwerpunkt der einzelnen Moleküle, so ergibt sich die größte Coulomb-Energie wenn Elektron und Loch jeweils in der ersten Moleküllage lokalisiert sind (Ladungsverteilung jeweils $0.0, 1.0, -1.0, 0.0 e^- \implies E_{\text{Coulomb}} = -3.12 \text{ eV}$). Jedoch handelt es sich beim CT-Exciton nicht um punktförmige Ladungen. Stattdessen muss das CT-Exciton auf Basis einer Ladungsdichte mit der entsprechenden räumlichen Verteilung beschrieben werden. Im Falle vollständiger Lokalisierung der Loch- bzw. Elektron-Ladungsdichte auf dem ersten TTF- bzw. TCNQ-Molekül ist die Selbstabstoßung der positiven bzw. negativen Ladungsdichte maximal. Durch die Delokalisation der Ladungsdichte des CT-Excitons auf jeweils zwei Donor- und Akzeptormoleküle (Ladungsverteilung $0.16, 0.71, -0.71, -0.16 e^-$; s. Tab. 5.4) verringert sich die Selbstabstoßung der Ladungsdichte. Da jedoch auch die Coulomb-Stabilisierung des CT-Excitons mit einer stärkeren Delokalisierung abnimmt ($E_{\text{Coulomb}} = -0.97 \text{ eV}$), entspricht die beobachtete Ladungsverteilung einer Kompromissituation, in der die Summe aus Coulomb-Stabilisierung und Selbstabstoßung minimal ist.

Alternativ zur vereinfachten Betrachtung der Coulomb-Wechselwirkung kann die beobachtete Verteilung der Grenzflächenladungsdichte ebenso auf Basis der räumlichen Lokalisierung der Eigenvektoren der CAS-Wellenfunktion erklärt werden: Die Visualisierung der natürlichen Orbitale (s. Abb. 5.7) der CAS-Wellenfunktion, die dem Start- und Endzustand des CT-Übergangs entsprechen, zeigt, dass die RHF-Referenzorbitale erwartungsgemäß als Basis für die natürlichen Orbitale fungieren.¹ Das HOMO (LUMO) des Tetra-

¹Es sei darauf hingewiesen, dass HOMO und LUMO streng nur für die RHF-Wellenfunktion definiert sind. Jedoch lässt die Analyse der natürlichen Orbitale der CAS-Wellenfunktion, dass diese strukturelle Ähnlichkeiten mit den RHF-Orbitalen und vergleichbare Besetzungszahlen (HOMO: $1.92 e^-$; LUMO: $0.08 e^-$) haben, so dass für diese strukturell ähnlichen natürlichen Orbitale der CAS-Wellenfunktion ebenfalls die Termini HOMO und LUMO verwendet werden.

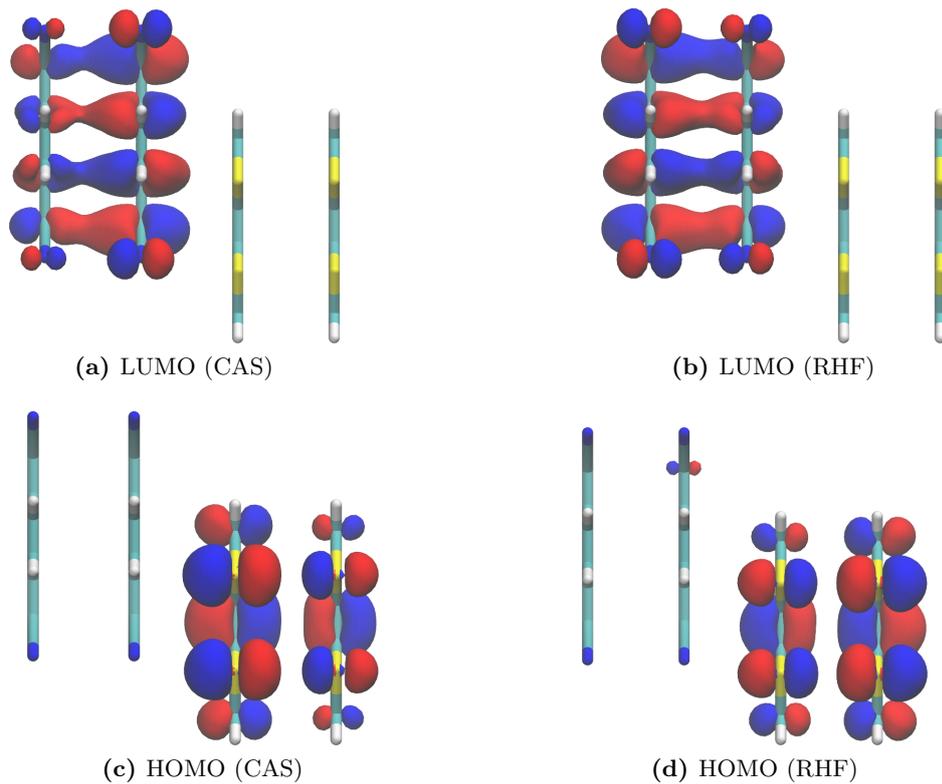


Abbildung 5.7: In den CT-Übergang des Tetramers involvierte Grenzorbitale auf CAS- und RHF-Theorieniveau.

mers entspricht der negativen (positiven) Linearkombination der beiden HOMO(s) (LUMO(s)) von TTF (TCNQ). Jedoch zeigt der Vergleich zwischen CAS- und RHF-Wellenfunktion, dass sich der Anteil der beiden TTF-HOMOs bzw. TCNQ-LUMOs am HOMO bzw. LUMO des Tetramers in beiden Methoden unterscheidet: In der CAS-Wellenfunktion ist der Koeffizient des Moleküls der *inneren* Lage am entsprechenden Grenzorbital größer als der Koeffizient des Molekülorbitals des außenliegenden Moleküls. Für die RHF-Orbitale gilt umgekehrt, dass die beiden *außenliegenden* Moleküle den größeren Koeffizienten tragen. Die unterschiedliche Lokalisierung der Grenzorbitale von CAS- und RHF-Wellenfunktion ist dadurch zu erklären, dass die RHF-Determinante ausschließlich den nicht-ladungsgetrennten Zustand repräsentiert und somit optimal zur Beschreibung des Grundzustands geeignet ist. Im Gegensatz dazu wurde die CAS-Wellenfunktion als *state-averaged* Wellenfunktion berechnet. D.h., dass sowohl Grund- als auch CT-Zustand bei der Optimierung berücksichtigt wurden, so dass die Wellenfunktion optimal zur Beschreibung beider Zustände geeignet ist. Da im Grundzustand nur eine geringe Ladungstrennung ($< 0.2e^-$) auftritt, ist die größtmögliche Delokalisierung von HOMO und LUMO energetisch günstig (vgl. Teilchen im Kasten-Modell: Mit zunehmender Kastenlänge sinkt die Energie des Niveaus). Die Wechselwirkung im CT-Zustand ist durch die Coulomb-Wechselwirkung im Elektronen-Loch-Paar dominiert. Diese ist dann maximal, wenn sich Elektron und Loch auf den beiden direkt benachbarten Molekülen an der Grenzfläche befinden, was sich in einem größeren Koeffizienten für die entsprechende Linearkombination ausdrückt.

Der elektronische Charakter der CT-Anregung ergibt sich analog zum Dimer aus der Analyse der CI-Vektoren von Grund- und CT-Zustand. Der Vergleich von (2,2)- mit (4,4)-MRCI-CAS zeigt, dass die Vergrößerung des CAS-Raums keinen Einfluss auf den elektro-

	TTF- TTF'	TCNQ- TCNQ'	TTF- TCNQ
HOMO-HOMO	420	267	239
LUMO-LUMO	116	270	32
HOMO-LUMO	1.3	0	343

Tabelle 5.5: Transferintegrale (BP86/TZVP) zwischen den TTF- und TCNQ-Molekülen sowie an der TTF/TCNQ-Grenzfläche innerhalb Modellkomplexes berechnet nach Gl. 3.4.

nischen Charakter von Grund- und CT-Zustand hat: Auf (2,2)-MRCI-CAS-Niveau setzt sich der CI-Vektor des Grund-(CT-)Zustands zu 79%/8% (7%/80%) aus den Konfigurationen [20]/[11] zusammen.ⁱ Für (4,4)-MRCI-CAS ergibt sich 74%/9% (10%/74%) für die Konfigurationen [2200]/[2110].ⁱⁱ Damit lässt sich der CT-Übergang als HOMO-LUMO-Einfachanregung charakterisieren.

Berechnet man die elektronische Kopplung der Grenzorbitale ($\langle \varphi_i | \mathbf{F} | \varphi_j \rangle$, mit \mathbf{F} als Fockmatrixoperator), so erhält man für die HOMO-HOMO-(LUMO-LUMO-)Kopplung zwischen den beiden benachbarten TTF-(TCNQ-)Molekülen 420 (270) meV (s. Tab. 5.5). Diese ist vergleichsweise hoch, so dass hier von einer starken elektronischen Kopplung der beiden Donor- und Akzeptor-Moleküle gesprochen werden kann.^{74,133} Dies erklärt den hohen Hybridisierungsgrad der Orbitale der beiden TTF- bzw. TCNQ-Moleküle auf RHF-Niveau im elektronischen Grundzustand.

Die Delokalisierung des CT-Excitons über insgesamt vier Moleküle muss auch bei der semi-klassischen Berechnung des Dipolmoments durch Mulliken-Partialladungen (s. Abb. 5.6) berücksichtigt werden. Hier ergibt sich ein Gesamtdipolmoment von 20 D, welcher sich zu 11.4 D auf das Dimer der ersten Moleküllage und 8.6 D auf das Dimer in der zweiten Lage aufteilt. Es zeigt sich somit, dass die Näherung des CT-Excitons als auf jeweils einem Molekül lokalisiertes Elektronen-Loch-Paar nicht zur Beschreibung des Tetramers ausreicht. Verwendet man stattdessen die aus der QM-Rechnung erhaltene Ladungsverteilung, so ergibt sich eine überraschend gute Übereinstimmung des Dipolmoments auf semi-klassischem (20 D) und QM-Niveau (19.3 D). Dies zeigt, dass das Dipolmoment des CT-Excitons – im Gegensatz zum nicht-ladungstrennten Grundzustand – hauptsächlich auf den Ladungstransfer vom Donor- zum Akzeptor zurückzuführen ist und dass Polarisierungseffekte trotz der hohen Ladungsdichte im CT-Exciton nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Energieunterschied zwischen Grund- und CT-Zustand Die Anregungsenergie $\Delta E(\text{CT})$ beträgt 0.62 bzw. 0.34 eV (auf (2,2)- bzw. (4,4)-MRCI-CAS-Theorieniveau). Berechnet man die Anregungsenergie allein auf Basis der *state averaged* CAS-Wellenfunktion, so *erhöht* sich die Anregungsenergie bei Vergrößerung des CAS-Raums von 0.80 auf 0.91 eV. Somit ist die Verringerung der Anregungsenergie auf MRCI-CAS-Theorieniveau auf die erhöhte Flexibilität der CI-Wellenfunktion durch die größere Zahl der im CI-Verfahren zur Verfügung stehenden angeregten Determinanten zurückzuführen. Verglichen mit dem besten Dimer-Wert (0.58 eV) ist die CT-Anregungsenergie des Tetramers um 0.24 eV reduziert. Die verringerte Anregungsenergie kann durch die Kombination von zwei Effekten erklärt werden: 1) Verminderte Selbstabstoßung durch Delokalisierung des CT-Excitons über insgesamt vier Moleküle und 2) Stabilisierung von positiver und negativer Ladung

ⁱWie für das Dimer entspricht [20] dem nicht-ladungstrennten Zustand; [11] entspricht der HOMO-LUMO-Einfachanregung

ⁱⁱAuch hier entspricht [2200] dem nicht-ladungstrennten Zustand; [2110] entspricht der HOMO-LUMO-Einfachanregung

durch Polarisierung der Elektronendichte der Moleküle in der zweiten Lage. Im Vergleich zur thermischen Energie bei Raumtemperatur (0.026 eV) liegt der CT-Zustand so weit oberhalb des Grundzustands, dass hier davon ausgegangen werden kann, dass der nicht-ladungsgetrennte Zustand den elektronischen Grundzustand darstellt.

Vergleich mit MP2-Rechnungen für den Grundzustand Ausgehend von der Analyse der Grenzorbitale (s. Abb. 5.7) ist davon auszugehen, dass der elektronische Grundzustand auf MP2-Theorieniveau mindestens qualitativ korrekt beschrieben werden sollte. Das Dipolmoment auf MP2-Theorieniveau beträgt 5.3 bzw. 6.2 D (SV(P) bzw. TZVP). Im Vergleich dazu beträgt das auf (4,4)-MRCI-CAS/SV(P)-Niveau berechnete Dipolmoment 4.9 D, so dass das Dipolmoment auf MP2-Niveau um 8 % überschätzt wird. Im Dimer erhöht sich das CAS-MRCI-Dipolmoment bei Vergrößerung des Basissatzes um ca. 20 %, so dass für den TZVP-Basissatz ein CAS-MRCI-Dipolmoment von ungefähr 5.9 D extrapoliert werden kann. Vergleicht man die Extrapolation mit dem auf MP2-Niveau berechneten Dipolmoment, so ergibt sich auch für den größeren Basissatz eine Überschätzung von 5 % durch MP2.

Der Ladungstransfer beträgt insgesamt $0.20 e^-$ (MP2/SV(P)). Die Ladungsverteilung (0.02/0.18/−0.19/−0.02 e^-) entspricht weitestgehend der auf CAS-MRCI-Theorieniveau berechneten Verteilung, wobei eine geringe Abweichung (0.03 e^-) für das innere TTF-TCNQ-Dimer zu beobachten ist.

Die MP2-Daten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den auf CAS-MRCI-Niveau berechneten Referenzdaten, so dass die auf Basis der Analyse der Grenzorbitale geäußerte Vermutung, dass die MP2-Methode zur Berechnung der Grundzustandseigenschaften geeignet sei, bestätigt werden kann.

Vergleich mit CC2-Rechnungen für den CT-Zustand Im Gegensatz dazu konnte auf Basis der Analyse der Orbitale (s. Abb. 5.7) gezeigt werden, dass die korrekte Beschreibung des CT-Zustands nur dann möglich ist, wenn die Lokalisierung des CT-Excitons an der Grenzfläche korrekt berücksichtigt wird. Da im Rahmen der CC2-Theorie für den angeregten Zustand keine Reoptimierung der Wellenfunktion für den Zielzustand erfolgt, kann davon ausgegangen werden, dass die auf Basis der RHF-Determinante berechnete CC2-Anregungsenergie im Falle des Tetramers weniger gut mit den MRCI-CAS-Referenzdaten übereinstimmen sollte: $\Delta E(\text{CT})$ auf CC2-Theorieniveau beträgt −0.59 bzw. −0.50 eV (TZVP bzw. SV(P)), so dass die energetische Abfolge der beiden Zustände falsch beschrieben wird. Weiterhin wird das Dipolmoment des CT-Zustands (33 D) ca. um Faktor zwei überschätzt. Die qualitativ falsche Beschreibung kann mit Hilfe des CC2-CT-Anregungsvektors erklärt werden: Analog zur CAS-MRCI-Rechnung beschreibt die CC2-Theorie die CT-Anregung als HOMO-LUMO-Einfachanregung. Jedoch sind HOMO und LUMO (s. Abb. 5.7) im Vergleich zu den CAS-MRCI-Orbitalen zu stark delokalisiert. Dies hat zur Folge, dass auch das CT-Exciton als zu stark delokalisiert und somit qualitativ falsch beschrieben wird.

Alternativ zur störungstheoretischen Berechnung der Anregungsenergie auf Basis der RHF-Determinante kann versucht werden, das CT-Exciton auf Basis der UHF-Determinanten (Tetramer im T_1 -Zustand) zu nähern. Auf UHF/SV(P)-Theorieniveau beträgt die Ladungsverteilung 0.09, 0.86, −0.93, −0.03 e^- , so dass die Lokalisierung der Ladung im Vergleich zu den CAS-MRCI-Referenzdaten überschätzt wird.

Der Erwartungswert $\langle S \rangle^2$ beträgt 4.8, so dass die UHF-Determinante eine hohe Spinkontamination durch elektronische Zustände höherer Multiplizität aufweist. Auf Grund der hohen Spinkontamination ist davon auszugehen, dass keine Verbesserung der Eigenschaften durch die störungstheoretische Beschreibung der Wellenfunktion zu erwarten ist,

QM: Tetramer, DFT-Funktional Basissatz	BH-LYP SV(P)	CAM-B3-LYP SV(P)	LC- ω -PBE SV(P)	LC- ω -PBE* SV(P), $\omega = 0.45 \text{ a}_0^{-1}$
Ladung (Grundzustand) / e ⁻	0.11, 0.29, -0.31, -0.08	0.01, 0.28, -0.31, -0.08	0.03, 0.18, -0.19, -0.02	0.01, 0.10, -0.10, -0.01
Dipol (Grundzustand) / D	11.0	9.8	5.6	3.8
Ladung (CT-Zustand) / e ⁻	0.32, 0.63, -0.81, -0.15	0.34, 0.63, -0.74, -0.23	0.27, 0.70, -0.80, -0.17	0.18, 0.79, -0.88, -0.08
Dipol (CT-Zustand) / D	23.9	25.5	23.5	20.9
$\Delta E(\text{CT}) / \text{eV}$	-0.07	-0.03	0.00	0.11

Tabelle 5.6: Ladungstransfer (berechnet als Mulliken-Ladung), Dipolmoment und Energieunterschied Δ zwischen Grund- und CT-Zustand des Tetramers berechnet mit verschiedenen Austauschkorrelationsfunktionalen. LC- ω -PBE* entspricht dem Standard-LC- ω -PBE-Funktional ($\omega = 0.33 \text{ a}_0^{-1}$) mit modifiziertem CAM-Parameter ($\omega = 0.45 \text{ a}_0^{-1}$), der die Coulomb-Dämpfung beschreibt. Der CT-Zustand entspricht dem Triplett-Zustand des Tetramers.

weshalb auf die Berechnung der Anregungsenergie mit CC2- und MP2-Theorie auf UHF-Niveau verzichtet wurde.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass trotz der guten Übereinstimmung von RHF-MP2- und CAS-MRCI-Daten für den elektronischen Grundzustand die auf der Störungstheorie basierende *post-HF*-Methode CC2 nicht zur Beschreibung von größeren Systemen als das Dimer geeignet ist, da diese nicht mehr in der Lage ist, die energetische Aufspaltung zwischen Grund- und CT-Zustand qualitativ korrekt zu beschreiben, da die RHF-Determinante für größere Systeme als das Tetramer einen Sattelpunkt darstellt und die negativen Anregungsenergien ein Artefakt der RHF-Methode darstellen. Dies konnte durch die zu starke Delokalisierung der Grenzorbitale der RHF-Determinante erklärt werden.

Vergleich der Eigenschaften des elektronischen Grundzustands mit DFT-Rechnungen

Da DFT-Methoden erfahrungsgemäß weniger als UHF zur Spinkontamination in problematischen Systemen neigen, wurden die elektronischen Eigenschaften des Tetramers unter Verwendung der im Dimer erfolgreich eingesetzten langreichweitenkorrigierten Funktionale untersucht. Tab. 5.6 zeigt das Dipolmoment, den Ladungstransfer (Mulliken-Ladungen) für Grund- und CT-Zustand sowie $\Delta E(\text{CT})$. Analog zum Dimer wurde das CT-Exciton über den T_1 -Zustand des Tetramers adressiert.

Für den Grundzustand beträgt der Gesamtladungstransfer 0.40, 0.29 und $0.21 e^-$ (BHLYP, CAM-B3-LYP und LC- ω -PBE), wobei die langreichweitenkorrigierten Funktionale einen hauptsächlich auf das Dimer limitierte Ladungstransfer vorhersagen. Dies zeigt, dass für größere Systeme als das Dimer eine Langreichweitenkorrektur zur korrekten Beschreibung der Grenzflächeneigenschaften erforderlich ist. Das Dipolmoment nimmt in der genannten Reihenfolge mit abnehmendem Ladungstransfer ab. Vergleicht man die DFT-Resultate für den Grundzustand mit den CAS-MRCI-Werten (s. Tab. 5.4), so stellt man fest, dass die mit dem LC- ω -PBE*-Funktionalⁱ berechneten Eigenschaften des Grundzustands am besten mit den Benchmark-Werten übereinstimmen.

Vergleich der CT-Zustands-Eigenschaften mit DFT-Rechnungen Der Gesamtladungstransfer innerhalb des Tetramers beträgt unabhängig vom Austauschkorrelationsfunktional $\sim 0.95 e^-$. Der Vergleich mit den CAS-MRCI-Benchmark-Werten zeigt, dass alle drei Funktionale den Betrag des Ladungstransfers um $\sim 0.1 e^-$ überschätzen. Dies spiegelt sich auch in einem größeren Dipolmoment wieder. Für LC- ω -PBE beträgt die Ladungsverteilung innerhalb des Tetramers 0.27, 0.70, -0.80 und $-0.17 e^-$. Vergleicht man dies mit den CAS-MRCI-Daten (0.17, 0.68, -0.68 , $-0.17 e^-$), so stellt man fest, dass obwohl der Ladungstransfer innerhalb der ersten Moleküllage näherungsweise korrekt wiedergegeben wird, DFT die Delokalisation des CT-Excitons in die zweite Moleküllage überschätzt.

Im folgenden Abschnitt soll versucht werden, das LC- ω -PBE-Funktional so zu modifizieren, dass die Delokalisierung der Ladung in die zweite Schicht aufgehoben wird: Das (vom Elektron-Elektron-Abstand r abhängige) Verhältnis von HF- zu DFT-Austausch kann durch Variation des ω -Parameters beeinflusst werden. Mit wachsendem ω nimmt bei identischem r der Anteil des HF-Austauschs zu, so dass ein größerer Wert für ω die zu hohe Delokalisierung verringern sollte.^{139,140,240} Erhöht man ω von 0.33 (Standard-Wert im LC- ω -PBE-Funktional) auf $0.45 a_0^{-1}$ (LC- ω -PBE*), so beträgt die Ladungsverteilung des CT-Zustands 0.18, 0.79, -0.88 , $-0.08 e^-$ mit einem Dipolmoment von 20.9 D.ⁱⁱ Wie erwartet nimmt die Delokalisierung der Ladung mit steigendem Anteil exakten Austau-

ⁱAuf das LC- ω -PBE*-Funktional wird im nächsten Abschnitt genauer eingegangen werden.

ⁱⁱEs wurden Werte zwischen 0.2 und $0.8 a_0^{-1}$ getestet. Die beste Übereinstimmung der Dipolmomente von Grund- und CT-Zustand und der entsprechenden Ladungsverteilungen zwischen den CAS-MRCI-Kalibrationsdaten und LC- ω -PBE* ergibt sich mit $0.45 a_0^{-1}$.

	Hexamer	Oktamer
Ladung (Grundzustand) / e^-	0.00, 0.02, 0.10, -0.11, -0.01, 0.00	0.00, 0.02, 0.10, -0.11, -0.01, 0.00
Dipol (Grundzustand) / D	3.2	4.4
Ladung (CT-Zustand) / e^-	0.09, 0.35, 0.56 -0.64, -0.31, -0.05	0.12, 0.28, 0.60 -0.72, -0.21, -0.07
Dipol (CT-Zustand) / D	40.7	45.2
$\Delta E(\text{CT})$ / eV	0.22	0.08

Tabelle 5.7: Ladungstransfer (berechnet als Mulliken-Ladung), Dipolmoment und $\Delta E(\text{CT})$ zwischen Grund- und CT-Zustand des Hexa- und Oktamers berechnet mit dem modifizierten LC- ω -PBE*-Funktional (Basissatz: SV(P)). Der CT-Zustand entspricht dem T_1 -Zustand.

ches ab. Daneben wird mit $0.45 a_0^{-1}$ eine ausgewogene und im Rahmen der verwendeten Näherungen hinreichend exakte Beschreibung sowohl der Grund- als auch der CT-Zustandseigenschaften erreicht, so dass das modifizierte LC- ω -PBE*-Funktional – im Gegensatz zur CC2- und MP2- Theorie – auch zur Beschreibung größerer Systeme als das Dimer geeignet ist.

$\Delta E(\text{CT})$ beträgt 0.11 eV. Im Vergleich zu den CAS-MRCI-Referenzdaten (0.34 eV) wird der CT-Zustand um 0.23 eV unterschätzt. Auch für das Dimer wurde eine vergleichbare Abweichung (0.22 eV, SV(P)-Basissatz) gefunden, was auf eine systematische Unterschätzung des CT-Zustands durch das LC- ω -PBE-Funktional hindeutet.

5.6.3 Hexamer bzw. Oktamer

Nimmt man die nächste TTF-TCNQ-Schicht entlang der z-Achse in den QM-Raum des Systems auf, so erhält man das in Abb. 5.4 dargestellte TTF/TCNQ-Hexamer. Im Unterschied zu Di- und Tetramer handelt es sich um eine reine QM-Rechnung, da keine weiteren Moleküle entlang der z-Achse im System vorhanden waren. Um konsistent mit der für das Di- und Tetramer verwendeten QM/MM-Methodik zu bleiben, muss das Hexamer-System um (mindestens) eine weitere TTF-TCNQ-Lage vergrößert werden.²⁴¹ Wie in Abb. 5.4 definiert wird als Hexamer das System aus jeweils drei TTF- und TCNQ-Molekülen mit Vakuumrandbedingungen bezeichnet. Das mit Di- und Tetramer methodisch konsistente System wird als Oktamer bezeichnet. Es sei darauf hingewiesen, dass im Folgenden die Daten des Hexamers ausschließlich aus Gründen der Vollständigkeit angegeben sind, da sich dessen Eigenschaften nicht direkt mit den Daten für das Di- und Tetramer vergleichen lassen. Weiterhin konnten aus Gründen der Systemgröße keine Rechnungen auf CAS-MRCI-Niveau mehr durchgeführt werden, so dass hier ausschließlich Rechnungen auf MP2- und LC- ω -PBE*-Niveau zum Einsatz kamen, die in den beiden vorangegangenen Abschnitten validiert und kalibriert wurden.

Tab. 5.7 zeigt für das Oktamer (bzw. Hexamer) den Ladungstransfer und das entsprechende Dipolmoment für Grund- und CT-Zustand berechnet mit dem modifizierten LC- ω -PBE*-Funktional. Weiterhin ist $\Delta E(\text{CT})$ als Energiedifferenz zwischen S_0 - und T_1 -Zustand mit CT-Charakter angegeben.

Ladungstransfer und Dipolmoment im nicht-ladungsgetrennten Zustand Der partielle Ladungstransfer im nicht-ladungsgetrennten Zustand beträgt insgesamt $0.12 e^-$, wobei dieser auf die ersten beiden Moleküllagen limitiert ist. Dies stimmt mit dem Tetramer überein und zeigt, dass das Modell hinsichtlich des partiellen Ladungstransfers bereits

auf Tetramer-Ebene konvergiert ist. Damit konsistent ist auch der für das Hexamer und Oktamer identische Ladungstransfer, was die Robustheit dieser Eigenschaft bezüglich der Wahl des Modellsystems zeigt. Das Dipolmoment beträgt 4.4 (3.2) D für das Oktamer (Hexamer). Erwartungsgemäß reagiert das Dipolmoment empfindlicher auf die Variation der Randbedingungen. Im Vergleich zum Tetramer nimmt das Dipolmoment bei Erweiterung des QM-Bereichs auf insgesamt drei Lagen (Oktamer) um 0.6 D (16 %) zu. Die Tatsache, dass das Dipolmoment des Hexamers sogar kleiner als das Dipolmoment des Tetramers ist (3.2 vs. 3.8 D) zeigt, dass die konsistente Beschreibung der Randbedingungen wichtig ist, um die Systemeigenschaften korrekt wiederzugeben. Aus diesem Grund wird auf die Diskussion der Hexamer-Eigenschaften im Folgenden verzichtet werden. Berechnet man den Beitrag des Ladungstransfers zum Dipolmoment analog zu Abb. 5.6, so ergibt sich ein Dipol von 2.5 D. Dies entspricht 57 % des Gesamtdipolmoments.

Vergleicht man die Ladungsverteilung innerhalb des Stapels mit den auf MP2/SV(P)-Theorieniveau berechneten Mulliken-Ladungen (0.00, 0.03, 0.18, -0.19 , -0.01 , 0.00) zeigt sich, dass sich der bereits für das Tetramer beobachtete Trend der überschätzten Ladungsdelokalisierung innerhalb der ersten Moleküllage fortsetzt. Auch das Dipolmoment (5.9 D, MP2/TZVP) wird um 1.5 D überschätzt, was auf den erhöhten Ladungstransfer innerhalb der ersten Schicht zurückzuführen ist.

Ladungstransfer und Dipolmoment im CT-Zustand Im CT-Zustand beträgt der Ladungstransfer insgesamt $1.0 e^-$ für das Oktamer. Der Hauptteil der Ladung des CT-Excitons ist wiederum auf die erste Moleküllage beschränkt ($\sim 0.6 - 0.7 e^-$) und nimmt mit steigendem Abstand von der Grenzfläche ab ($\sim 0.2 - 0.3$ bzw. $\sim 0.1 e^-$). Das Dipolmoment des CT-Zustands beträgt 45.2 D für das Oktamer. Im Vergleich zum Tetramer (20.9 D) findet eine Verdopplung des Dipolmoments statt. Davon sind 14 D auf den delokalisierten Ladungstransfer und 11 D auf Polarisierungseffekte zurückzuführen. Weiterhin ist im Vergleich zum Tetramer ($\sim 2\%$) der Polarisationsbeitrag (30 %) zum Gesamtdipolmoment stark erhöht, was auf durch die höhere Zahl der Moleküle im QM-Raum und die größere Reichweite von Polarisierungseffekten im Vergleich zum Ladungstransfer erklärt werden kann.

Anregungsenergie Die Anregungsenergie $\Delta E(\text{CT})$ beträgt 0.08 eV für das Oktamer, so dass wie auch schon im Tetramer Grund- und CT-Zustand nahezu energetisch entartet sind. Beachtet man zusätzlich, dass die Anregungsenergie im Di- und Tetramer um ca. 0.2 eV unterschätzt wird, so ist davon auszugehen, dass der berechnete Wert eine untere Schranke für die energetische Aufspaltung zwischen Grund- und CT-Zustand darstellt. Nichtsdestotrotz ist die thermisch verfügbare Energie bei Raumtemperatur (0.026 eV) mit $\Delta E(\text{CT})$ vergleichbar.

5.6.4 Einfluss einer nicht-idealisierten Morphologie auf die Eigenschaften

Die bisher verwendete Morphologie entspricht einer stark idealisierten Situation. Es kann davon ausgegangen werden, dass die perfekte koplanare Anordnung der Moleküle nur in stark begrenztem Umfang an realistischen amorphen Grenzflächen auftreten sollte. Vielmehr ist anzunehmen, dass die einzelnen Moleküle an der Grenzfläche gegeneinander verschoben und verkippt sind.

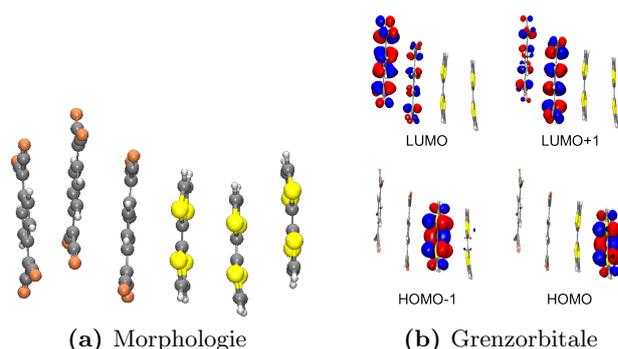


Abbildung 5.8: Struktur (a) und Grenzorbitale (b) der nicht-idealisierten Grenzflächenmorphologie. Die Orbitale wurden für das QM/MM-Tetramer auf RHF/SV(P)-Theorieniveau berechnet. Die beiden äußeren Moleküle wurden auf MM-Niveau durch die für die idealisierte Morphologie verwendeten Ladungen dargestellt. Im Gegensatz zur idealisierten Morphologie findet keine Hybridisierung der Grenzorbitale der verschiedenen Donor- und Akzeptormoleküle statt.

Um die Auswirkungen von Verschiebung und Verkippung zu untersuchen wurde – ausgehend vom idealisierten Hexamer – eine gestörte Struktur mittels MD-Simulation erzeugt.ⁱ Die resultierende Morphologie ist in Abb. 5.8a dargestellt. Analog zum Tetramer-Modell befinden sich die inneren vier Moleküle im QM-Raum (LC- ω -PBE*/SV(P)) des QM/MM-Modells; die beiden äußeren Moleküle werden durch ESP-Ladungen beschrieben.

Dipolmoment und Ladungstransfer im Grundzustand Im nicht-ladungstrennten Zustand beträgt der partielle Ladungstransfer insgesamt $0.17 e^-$ mit folgender Ladungsverteilung auf die einzelnen Moleküle: $0.01, 0.16, -0.17$ und $-0.01 e^-$. Das Dipolmoment beträgt $4.8 D$. Der Anteil des Ladungstrfers (Polarisation) am Gesamtdipolmoment beträgt somit 67 (33) %, wobei der Beitrag des Ladungstrfers auf Basis der Mulliken-Ladungen im Schwerpunkt der einzelnen Moleküle (vgl. Abb. 5.6) berechnet wurde. Der Vergleich mit dem idealisierten Tetramer zeigt, dass trotz der Verzerrung ein größerer partieller Ladungstransfer und ein größeres Dipolmoment im Falle der gestörten Morphologie (0.10 vs. $0.16 e^-$ und 4.8 vs. $3.8 D$) auftritt, wobei die Zunahme des Dipolmoments vollständig auf den erhöhten Ladungstransfer zurückzuführen ist.

Dipolmoment, Ladungstransfer und $\Delta E(CT)$ im CT-Zustand Die Eigenschaften des CT-Zustands wurden wiederum auf Basis der Elektronendichte des Tetramers im T_1 -Zustand berechnet. Das Dipolmoment beträgt $31 D$. Der Ladungstransfer beträgt insgesamt $0.96 e^-$ mit folgender Ladungsverteilung auf die einzelnen Moleküle: $-0.03, -0.93, 0.08, 0.91 e^-$. Die Ladungsverteilung und das hohe Dipolmoment zeigen, dass der untersuchte Triplett-Zustand *nicht* dem T_1 -Zustand in der idealisierten Morphologie entspricht, da hier ein Ladungstransfer vom TTF-Molekül in der zweiten Grenzflächenschicht zum TCNQ-Molekül in der ersten Grenzflächenschicht stattfand. Dies spiegelt sich auch in der Anregungsenergie von $2.05 eV$ wieder.ⁱⁱ Es sei hier auch angemerkt, dass die erhaltenen Werte für $\Delta E(CT)$ höchstwahrscheinlich zu groß sind, da zu deren Berechnung auf QM-

ⁱDie MD-Simulation hatte nicht die Simulation der Struktur im thermodynamischen Gleichgewicht zum Ziel, sondern wurde lediglich als Methode verwendet, um die idealisierte Morphologie physikalisch sinnvoll zu verzerren.

ⁱⁱDer Versuch CT-Zustand zu erzeugen, in dem der Ladungstransfer zwischen den beiden innenliegenden Molekülen stattfindet, schlug fehl, da die entsprechende Wellenfunktion nicht konvergierte. Die Visualisie-

	TTF ₁ - TTF ₂	TCNQ ₁ - TCNQ ₂	TTF ₁ - TCNQ ₁
HOMO-HOMO	98	88	84
LUMO-LUMO	26	125	36
HOMO-LUMO	0 bzw. 21	0 bzw. 37	110

Tabelle 5.8: Transferintegrale in meV (berechnet auf BP86/TZVP-Theorieniveau mittels $\langle \varphi_i | \mathbf{F} | \varphi_j \rangle$ mit als \mathbf{F} Fockmatrixoperator) zwischen den TTF/TTF- und TCNQ/TCNQ-Molekülen sowie an der TTF/TCNQ-Grenzfläche.⁷⁴ Die Morphologie wurde aus dem in Abb. 5.4 dargestellten Hexamer durch eine MD-Simulation erhalten.

Ebene die (verzerrten) MD-Strukturen ohne weitere Optimierung der Geometrie verwendet wurden. Diese sind jedoch – bedingt durch die starke Verzerrung – nur eingeschränkt zur Berechnung von QM-Anregungsenergien geeignet.

Elektronische Kopplung zwischen den einzelnen Molekülen Die Transferintegrale, welche die Kopplung zwischen den Grenzorbitalen (HOMO und LUMO) innerhalb des Systems beschreiben, sind in Tab. 5.8 angegeben. Abb. 5.8b zeigt die Grenzorbitale des Tetramers (RHF/SV(P)). Im Gegensatz zum idealisierten Tetramer stellt das HOMO des Tetramers nicht die negative Linearkombination der HOMOs der beiden TTF-Moleküle dar. Vielmehr sind HOMO und HOMO-1 des Tetramers auf jeweils einem TTF-Molekül lokalisiert, da sich die Energien der beiden Orbitale um 0.57 eV unterscheiden. Dies resultiert aus der unterschiedlichen Verzerrung der beiden Moleküle, dem auf beiden Molekülen unterschiedliche Umgebungspotenzial sowie der relativen Verschiebung der Moleküle gegeneinander. LUMO und LUMO+1 des Tetramers entsprechen der positiven und negativen Linearkombination der LUMOs der beiden TCNQ-Moleküle. Der Energieunterschied zwischen LUMO und LUMO+1 beträgt 0.62 eV. Jedoch tragen die LUMOs der beiden Moleküle unterschiedlich zu LUMO und LUMO+1 bei (verschiedene Linearkombinationskoeffizienten), was durch die drei bereits genannten Effekte erklärbar ist.

Auf Grund der geometrischen Verzerrung kann davon ausgegangen werden, dass sich die relevanten Kopplungen in beiden Morphologien unterscheiden. Tatsächlich ist in allen drei Fällen eine Verringerung der elektronischen Kopplung zu beobachten: HOMO-HOMO_{TTF}: 420 → 98 meV, LUMO-LUMO_{TCNQ}: 270 → 125 meV und HOMO-LUMO_{TTF-TCNQ}: 343 → 110 meV. Vergleicht man die berechneten Integrale mit typischen Elektron-Transferintegralen (ca. 5-40 meV)⁷⁴ in einer amorphen Alq₃-Schicht, so ist die Kopplung auch in der verzerrten Morphologie vergleichsweise stark, so dass sich die hohe elektronische Kopplung als relativ robust bezüglich geometrischer Veränderungen erweist.

5.7 Diskussion: Eindimensionaler Hexamer-Stapel

In diesem Kapitel wurden die Eigenschaften des in Abb. 5.4 dargestellten TTF-TCNQ-Grenzflächenmodells untersucht. Es wurde die Methodenabhängigkeit der Grenzflächeneigenschaften (Dipol, Ladungstransfer und Ladungsverteilung des nicht-ladungsgetrennten Grund- und CT-Zustands) auf QM/MM-Niveau für QM- und MM-Bereiche verschiedener Größe untersucht. Als QM-Methoden kamen MRCI-CAS, MP2, CC2 und DFT (LC- ω -PBE*) zum Einsatz. Alle Moleküle außerhalb der QM-Region wurden durch atomzentrierte ESP-Ladungen repräsentiert.

Die Abbildung der Grenzorbitale (s. Abb. 5.8b) zeigt, dass der entsprechende Übergang dem HOMO-1-LUMO- oder HOMO-1-LUMO+1-Übergang entspricht.

Das untersuchte Grenzflächenmodell kann auf Grund der vergleichsweise großen Ausdehnung entlang der z- im Vergleich mit der x- und y-Achse in erster Näherung auch als eindimensionale Struktur interpretiert werden. Dies ist insbesondere dann nützlich, wenn die Konvergenz der untersuchten Eigenschaften bezüglich der Modellgröße untersucht werden soll.

Methodische Einsichten Durch Vergleich von MP2- und DFT-Rechnungen mit Kalibrationsdaten für das Di- und Tetramer, welche auf MRCI-CAS-Theorieniveau erhalten wurden, konnten zwei verschiedene methodische Regime identifiziert werden: 1) Dimer und 2) größere Systeme als das Dimer. Im ersten Fall wurden bereits auf MP2- und CC2-Niveau Daten von CAS-MRCI-Qualität erhalten – und dies bei erheblich geringerer Rechenzeit. Als geeignete Methode zur Beschreibung der Eigenschaften größerer Systeme konnte das modifizierte LC- ω -PBE*-Austauschkorrelationsfunktional identifiziert werden. Das Versagen der CC2-Theorie für größere Systeme resultiert aus der Delokalisation der RHF-Orbitale des Grundzustands und ist ein Artefakt der Instabilität der RHF-Wellenfunktion. Die RHF-Orbitale können die Lokalisierung des CT-Excitons an der Grenzfläche, welche auf Grund der großen Coulomb-Stabilisierungsenergie stattfindet, nicht abbilden, so dass das berechnete Dipolmoment und die Stabilisierung des CT-Excitons insgesamt überschätzt werden.

Für die weitere Untersuchung der TTF-TCNQ-Grenzfläche ist das Verständnis von Anwendbarkeit und Verlässlichkeit der von den verschiedenen Methoden gelieferten Resultate von großer Wichtigkeit. Die Identifizierung zweier methodischer Regime ist nützlich, um die für das zu untersuchende System geeignete Methode auszuwählen. Dies kann beispielsweise durch die Analyse der Morphologie der zu untersuchenden Struktur geschehen: 1) Im Falle idealisierter und damit hochsymmetrischer Strukturen besteht eine starke elektronische Wechselwirkung zwischen den Orbitalen der einzelnen Moleküle, da deren Konjugation nicht durch hohe Fluktuationen der molekularen Lageenergien gestört wird.^{74,168} Dieser Fall entspricht dem untersuchten TTF-TCNQ-Oktamer, für das gezeigt werden konnte, dass Rechnungen auf MP2- und CC2-Theorieniveau nicht dazu in der Lage sind, verlässliche Aussagen über Ladungstransfer, Grenzflächendipol und die relative Lage von Grund- und CT-Zustand zu treffen. Stattdessen konnte gezeigt werden, dass sich verlässliche Aussagen unter Verwendung von DFT-Simulationen auf LC- ω -PBE*-Theorieniveau über die Eigenschaften des Systems machen lassen. 2) Im Falle amorpher Strukturen ist hingegen eine Hybridisierung der Orbitale benachbarter Moleküle wegen der vergleichsweise hohen energetischen Unterschiede zwischen den einzelnen Orbitalen unwahrscheinlich.⁷⁴ Dies entspricht am ehesten der im TTF-TCNQ-Dimer untersuchten Situation. Durch die Wahl des QM/MM-Ansatzes (Limitierung des QM-Bereichs auf ein Dimer) wird die Wechselwirkung zwischen Dimer und dessen Umgebung ausschließlich in eine Richtung (MM \rightarrow QM) berücksichtigt. Diese Näherung ist vor allem dann zulässig, wenn die Wechselwirkung an der Grenzfläche hauptsächlich durch elektrostatische Effekte (z.B. lokale Dipolmomente der einzelnen Moleküle) dominiert ist und Ladungstransfer über größere Distanzen keine Rolle spielt. In diesem Fall lässt sich die Gesamtwechselwirkung aller Moleküle an der Grenzfläche sehr gut über die Summe der Wechselwirkungen benachbarter Dimere im (statischen) Feld der Umgebungsmoleküle approximieren. Wie am Beispiel des TTF-TCNQ-Dimers gezeigt werden konnte, können dessen Eigenschaften auf QM/MM-Ebene unter Verwendung von CC2- und MP2-Rechnungen ermittelt werden.

(Partieller) Ladungstransfer und Ladungsträgermobilität Basierend auf den für das Di- und Tetramer vorgestellten Daten kann die TTF-TCNQ-Grenzfläche als System mit partiellem Ladungstransfer ($0.1-0.2 e^-$) klassifiziert werden. Der Abstand zwischen Grund- und

CT-Zustand beträgt 0.58 bzw. 0.34 eV für Di- bzw. Tetramer, so dass davon ausgegangen werden kann, dass bei Raumtemperatur keine signifikante Population des CT-Zustands stattfindet. Für das Oktamer beträgt $\Delta(\text{CT})$ 0.08 eV auf LC- ω -PBE*-Theorieniveau. Extrapoliert man die auf diesem Theorieniveau erhaltenen Werte für $\Delta E(\text{CT})$ von Di-, Tetra und Oktamer auf einen eindimensionalen Stapel unendlicher Länge, in dem man $\Delta E(\text{CT})$ gegen l^{-2} aufträgt (mit l als Länge des Stapels, die Extrapolation ist nicht abgebildet), so erhält man eine Anregungsenergie von 0.05 eV. Unter der Annahme, dass der für das Di- und Tetramer identifizierte methodische Fehler von 0.2 eV auch für größere Systeme gilt, steigt die Anregungsenergie des eindimensionalen Stapels unendlicher Länge auf 0.25 eV. Beide Werte sind mit der bei Raumtemperatur verfügbaren thermischen Energie vergleichbar, so dass die thermische Population des CT-Zustands im Falle des unendlich langen Stapels möglich ist: Im Rahmen der Boltzmann-Statistik entspricht ein Energieunterschied von 0.05 eV einer Population des CT-Zustands bei Raumtemperatur von 15%. Vor allem in Systeme mit einem hohen Fernordnungsgrad (z.B. Kristalle) zeichnen sich durch eine unendliche (bzw. sehr hohe) Konjugationslänge aus, so dass davon ausgegangen werden kann, dass im Falle hoher Ordnung an der Grenzfläche eine nicht zu vernachlässigende Population des CT-Zustands auftritt. In der Tat wurde die eindimensionale Leitfähigkeit für den TTF-TCNQ-Kokristall bestätigt.^{49,51,219} Jedoch muss berücksichtigt werden, dass sich die Morphologie von Kokristall und Grenzfläche mit großer Wahrscheinlichkeit voneinander unterscheiden, so dass ein direkter Vergleich zwischen den beiden Systemen nur in begrenztem Umfang möglich ist.

Basierend auf der für das Oktamer berechneten Anregungsenergie von 0.08 eV ist der CT-Zustand bei Raumtemperatur zu 5% populiert. Weiterhin beträgt der für das Oktamer berechnete Ladungstransfer $0.12 e^-$ im Grund- und $1.00 e^-$ im CT-Zustand, so sich ein durchschnittlicher Grenzflächenladungstransfer von $q = 5\% \cdot 1.00 + 95\% \cdot 0.12 = 0.164 e^-$ ergibt. Nimmt man als durchschnittlichen Wert für die Oberfläche, die ein TTF-TCNQ-Dimer an der Grenzfläche besetzt, 100 \AA^2 an, so beträgt die Oberflächendichte $n = 10^{18} \text{ cm}^{-2}$.¹³³ Unter Verwendung experimentellen Oberflächenwiderstands ($R \sim 1 \text{ k}\Omega$)³⁹ erhält man mit

$$\mu = \frac{1}{Rqn} \quad (5.1)$$

eine Ladungsträgermobilität von $0.04 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Für die experimentell charakterisierte laminierte TTF-TCNQ-Grenzfläche wurden auf Basis des gleichen Modells Mobilitäten von $0.7\text{-}21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erhalten. Jedoch wurde dort ein durchschnittlicher Ladungstransfer von $0.59 e^-$ und eine kleinere Oberflächendichte verwendet. Ersterer entspricht dem im TTF-TCNQ-Kokristall gefundenen durchschnittlichen Ladungstransfer.^{49,51,219} Da sich jedoch die Morphologie und damit auch die elektronische Struktur dieser beiden Systeme unterscheiden,³⁹ kann der Wert von $0.59 e^-$ nicht ohne weiteres auf die TTF-TCNQ-Grenzfläche übertragen werden. Auf Basis der hier vorgestellten Untersuchungen ist tatsächlich von einem geringeren durchschnittlichen Ladungstransfer an der Grenzfläche auszugehen. Es ist weiterhin interessant, dass bereits bei einer Population des CT-Zustands von nur 5% eine (vergleichsweise hohe) Ladungsträgermobilität von $0.04 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht werden kann.

Ursache des Oberflächendipols Der experimentell beobachtete VLS des TTF-TCNQ-Systems beträgt 0.6 eV.²³⁵ Dabei kann der Oberflächendipol grundsätzlich auf drei verschiedene Weisen, die in Abhängigkeit von der Grenzflächenmorphologie auch parallel auftreten können, verursacht werden: 1) vollständiger Ladungstransfer, 2) partieller Ladungstransfer oder 3) elektronische Polarisierungseffekte.

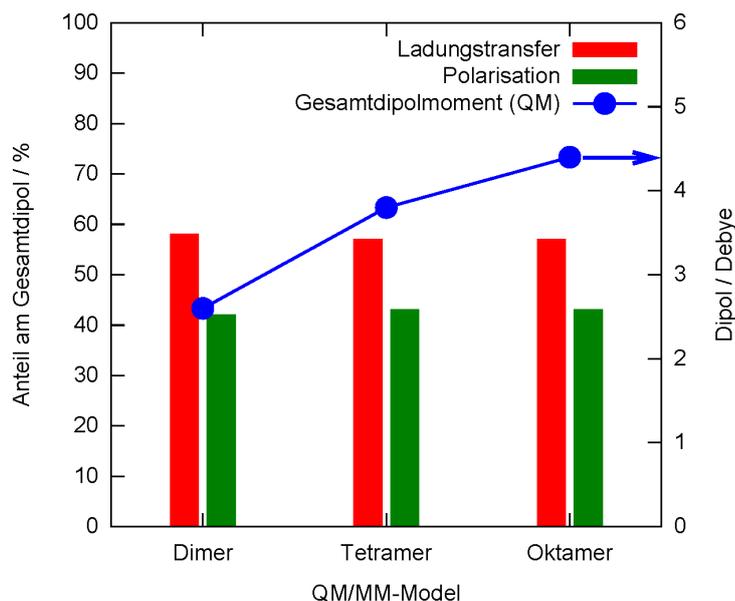


Abbildung 5.9: Gesamtdipolmoment des Di-, Tetra- und Oktamers berechnet auf LC- ω -PBE*/SV(P)-Theorieniveau (blaue Kurve) und die Beiträge von Polarisation (grün) und Ladungstransfer (rot) zum Gesamtdipolmoment. Der Ladungsdipol wurde mit Hilfe der Partialladungen der einzelnen Moleküle berechnet; der Polarisationsdipol entspricht der Differenz zwischen dem Gesamtdipolmoment und dem Ladungsdipolmoment.

Wie oben gezeigt, ist davon auszugehen, dass vollständiger Ladungstransfer hauptsächlich dann auftritt, wenn die TTF- und TCNQ-Morphologie einen hohen Ordnungsgrad aufweist. Dies ist konsistent mit den in der Literaturübersicht vorgestellten SAM-Oberflächenexperimenten mit thiolsubstituierten TTF-Molekülen, welche zusammen mit TCNQ auf eine Au-Oberfläche aufgebracht wurden.²³¹ Hier wurde eine gemischte Monolage von TTF und TCNQ auf die Au-Oberfläche aufgebracht, in der ein Ladungstransfer von durchschnittlich $0.6 e^-$ pro Dimer gemessen wurde. Auf Grund der Tendenz zur Selbstorganisation der thiolsubstituierten TTF-Moleküle auf der Au-Oberfläche bildet sich eine hochgeordnete Schicht mit einer großen elektronischen Konjugationslänge aus, so dass der Ladungstransfer vom TTF zum TCNQ realisiert wird. Weiterhin konnte auf Basis dünner TTF-TCNQ-Filme, welche auf Alkalihalogenidsubstrate aufgebracht wurden, demonstriert werden, dass der Grad des Ladungstrfers in dem Maße zunimmt, in dem die effektive Konjugationslänge des Systems wächst.^{133,234} Im Falle einer hochgeordneten Grenzflächenmorphologie ist der experimentell beobachtete VLS das Resultat des Transfers einer Ladung vom TTF- zum TCNQ-Molekül und das Oberflächendipolmoment ist durch das hohe Dipolmoment des CT-Excitons (15-45 D, je nach Konjugationslänge) dominiert. Elektronische Polarisierungseffekte spielen in diesem Fall eine untergeordnete Rolle (30 % auf Basis der Oktamer-Rechnung).

Im Falle hoher Unordnung (amorphe Systeme oder isolierte TTF-TCNQ-Komplexe) ist ein ganzzahliger Ladungstransfer unwahrscheinlich. Dies ist konsistent mit den in der Literaturübersicht dargestellten theoretischen Simulationen des TTF-TCNQ-Dimers¹³³ und den Experimenten an einem kovalent gebundenen TTF-TCNQ-Dimer.²³⁰ Hier konnte in unpolaren Lösungsmitteln eine CT-Bande im Infrarotbereich beobachtet werden, was zeigte, dass der CT-Zustand – analog zu den hier gezeigten Rechnungen – nicht den elektronischen Grundzustand des Dimers darstellt. In diesem Fall kann experimentell beobachtete VLS nur durch partiellen Ladungstransfer vom TTF zum TCNQ und durch

elektronische Polarisierungseffekte erklärt werden. Abb. 5.9 zeigt für das Di-, Tetra- und Oktamer den auf LC- ω -PBE*/SV(P)-Niveau berechneten QM-Dipol des elektronischen Grundzustands. Weiterhin ist der Beitrag des partiellen Ladungstransfers (rot) und der elektronischen Polarisierung (grün) zum Gesamtdipolmoment (blaue Kruve) angegeben. Trotz der Zunahme des Dipols mit steigender Systemgröße ist der Anteil von Polarisierung (40 %) und partiellem Ladungstransfer (60 %) am Oberflächendipol unabhängig von der Systemgröße. Dies ist konsistent mit Gasphasenrechnungen des TTF-TCNQ-Dimers, in denen das Verhältnis zwischen Polarisierung und Ladungstransfer mit 45:55 beziffert wurde.¹³³ Der entsprechende VLS kann mit Hilfe folgender Gleichung berechnet werden:

$$\text{VLS[eV]} = 37.6 \frac{\mu[\text{D}]}{\epsilon S[\text{\AA}^2]} \quad (5.2)$$

Mit einer durchschnittlich besetzten Oberfläche S von 100 \AA^2 pro TTF-TCNQ-Dimer und $\epsilon = 1$ erhält man mit 2.6-4.4 D einen VLS von 0.98-1.65 eV. Der von der (Depositionsreihenfolge unabhängige) experimentell gemessene VLS beträgt 0.6 eV.²³⁵ Jedoch sind keinerlei Informationen über die resultierende Morphologie des Systems bekannt, so dass ein direkter Vergleich zwischen berechnetem und gemessenem VLS nur eingeschränkt möglich ist. Weiterhin muss festgehalten werden, dass die untersuchte eindimensionale TTF-TCNQ-Morphologie eventuell zu klein ist, um eine belastbare Aussage über die *absolute* Größe des VLS zu machen. Deshalb wird eine größere TTF-TCNQ-Modellmorphologie in Kap. 5.8 untersucht werden.

Lokalisierung der Ladungsdichte an der Grenzfläche Auf Basis der Tetramer-Rechnung wurde eine Lokalisierung von ca. 75 % ((4,4)-CAS-MRCI und LC- ω -PBE*) der Ladung des CT-Excitons auf der ersten TTF-TCNQ-Grenzflächenschicht berechnet. Im Falle des Oktamers befinden sich 60, 28 und 12 % (LC- ω -PBE*) der Elektronendichte des CT-Excitons auf der ersten, zweiten und dritten Grenzflächenlage. Unabhängig von der Größe des QM-Systems lässt sich also festhalten, dass der Betrag der auf einem Molekül befindlichen Ladung mit steigendem Abstand des entsprechenden Moleküls von der Grenzschicht abnimmt. Die Lokalisierungstendenz ist eine Folge der großen Coulomb-Stabilisierungsenergie bei geringem Abstand zwischen positiver und negativer Ladung. Somit kann die von Alves *et al.*³⁹ geäußerte Vermutung, die aus dem Ladungstransfer resultierende leitende TTF-TCNQ-Schicht sei nur einige Monolagen dick, bestätigt werden. Die räumliche Ausdehnung von Excitonen wurde beispielsweise in molekularen PTCDA (3,4:9,10-Perylentetracarboxyldianhydrid) Einkristallen und über σ -Bindungen verbundene Porphyrin-Chromophor-Oligomere untersucht.^{242,243} Im Unterschied zu TTF-TCNQ handelt es sich hierbei um Systeme, welche nur eine Molekülsorte beinhalten, so dass keine unmittelbare Vergleichbarkeit gegeben ist. Nichtsdestotrotz kann die Plausibilität der hier vorgestellten Ergebnisse durch Vergleich mit den beiden Systemen demonstriert werden. Weiterhin ist die hier untersuchte Morphologie mit der Anordnung der Moleküle im PTCDA-Einkristall vergleichbar, da in beiden Fällen eindimensionale Stapel entlang der π -Systeme gebildet werden. Auf Grund der dichten Packung der Moleküle im PTCDA-Einkristall überlappen die Wellenfunktionen der einzelnen PTCDA-Moleküle, so dass eine Mischung zwischen (molekularen, lokalisierten) Frenkel-Excitonen und (delokalisierten) CT-Excitonen stattfindet, die insgesamt eine Dispersion des Excitons über mehrere Moleküle zur Folge hat.²⁴² Die Ausdehnung des Excitons findet dabei ausschließlich entlang der Stapelrichtung der PTCDA-Moleküle statt, die ein ähnliches Packungsmuster wie der hier verwendete TTF-TCNQ-Grenzflächenkomplex aufweisen. Daneben ist die Delokalisation des Excitons konsistent mit Messungen an kovalent gebundenen Porphyrin-Chromophor-Oligomeren, die

aus einem bis vier über σ -Bindungen gebundene Monomere zusammengesetzt sind.²⁴³ Hier konnte an Hand der Änderung des Polarisierbarkeitsvolumens nach der optischen Anregung gezeigt werden, dass das entstehende Singlet-Exciton gleichmäßig auf alle Monomere des Oligomers verteilt ist. Trotz der Tatsache, dass hier keine kovalente Bindung zwischen den TTF- und TCNQ-Molekülen vorliegt, kann die hohe elektronische Kopplung in erster Näherung als Bindung interpretiert werden, so dass auch diese beiden Systeme in erster Näherung vergleichbar sind.

Abhängigkeit der Energieniveaus von der Umgebung Schließlich konnte anhand des Vergleichs der Dimer-Rechnung mit UPS-Daten gezeigt werden, dass die Energieniveaus der Moleküle an der Grenzfläche durch die Wechselwirkung zwischen Donor- und Akzeptor (partieller Ladungstransfer und elektronische Polarisation) beeinflusst werden. Die in der Simulation beobachtete Absenkung des TTF-HOMOs um 0.3 eV stimmt mit der in UPS-Messungen gefundenen Absenkung überein.²³⁵ Weiterhin ist die Richtung der Verschiebung konsistent mit dem beobachteten partiellen Ladungstransfer vom TTF zum TCNQ: Durch die partielle Oxidation des TTF-Moleküls verspüren die dort verbleibenden Elektronen eine größere effektive Kernladung, was zu einer Absenkung der besetzten Orbitale des TTF-Moleküls führt. Es konnte weiterhin durch Vergleich zwischen Rechnungen der isolierten und im Grenzflächenkomplex vorliegenden Moleküle gezeigt werden, dass die Energien der elektronischen Zustände von der individuellen Umgebung des Moleküls abhängen.¹⁹⁶ Da sich deren Umgebung an der Grenzfläche und im Festkörper unterscheidet, können die Transportniveaus durch gezielte Beeinflussung der Grenzflächenmorphologie beeinflusst werden. Dies ist insbesondere für die Entwicklung organischer Solarzellen wichtig, da die Excitonentrennung an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche stattfindet.^{83,91,133}

5.8 Ergebnisse: Idealisierte dreidimensionale Morphologie

In diesem Kapitel soll das in Abb. 5.5 dargestellte Modell der TTF-TCNQ-Grenzfläche auf QM/MM-Ebene untersucht werden. Durch Replikation des eindimensionalen Stapels in x- und y-Richtung (Gitterkonstante 7.5 bzw. 11.5 Å) wurde eine idealisierte Morphologie mit einer größeren Anzahl von TTF-TCNQ-Kontakten an der Grenzfläche erzeugt. Zudem wurde das System in z-Richtung vergrößert, indem weitere TTF- und TCNQ-Lagen hinzugefügt wurden. Analog zum eindimensionalen Fall sollen die Eigenschaften eines (nunmehr eingebetteten) eindimensionalen Stapels als Funktion der Ausdehnung der QM-Region in z-Richtung (Di- bis Hexamer) untersucht werden. Anschließend wird der QM-Raum entlang der x- bzw. y-Achse des Systems erweitert werden, um zu untersuchen, ob die Wechselwirkung benachbarter Stapel durch das MM-Modell korrekt abgebildet wird. Schließlich werden elektrostatische Polarisierungseffekte auch auf MM-Ebene berücksichtigt werden.

5.8.1 Eingebetteter eindimensionaler Stapel

Ladungstransfer und Dipolmoment im Grundzustand Tab. 5.9 zeigt das Dipolmoment und den Ladungstransfer des Di- und Tetramers berechnet auf MP2-Theorieniveau. Da für das eindimensionale Modell gezeigt werden konnte, dass Ladungstransfer und Dipolmoment für größere Modelle nicht mit hinreichender Genauigkeit durch MP2 beschrieben werden können, wurde auf deren Berechnung auf MP2-Niveau verzichtet. Stattdessen wurden Ladungstransfer und Dipolmoment des Hexamers auf LC- ω -PBE*-Theorieniveau berechnet (s. Tab. 5.10). Zum Vergleich sind in Tab. 5.10 auch die auf dem gleichen Niveau erhaltenen Daten des Di- und Tetramers angegeben.

Grundzustand	MP2/SV(P)	
	Dimer	Tetramer
Ladung / e ⁻	0.08	0.01, 0.09, -0.09, -0.01
Dipol / D	1.6	2.3
$\Delta E(\text{CT})$ / eV	1.10 ¹ 0.97 ²	0.56 ¹

¹ CC2/SV(P) ² CC2/TZVP

Tabelle 5.9: Ladungstransfer, Dipolmoment und $\Delta E(\text{CT})$ von Di- und Tetramer berechnet auf CC2- bzw. MP2/SV(P)-Theorieniveau. Die Moleküle im MM-Raum wurden durch ESP-Ladungen beschrieben .

Der Ladungstransfer vom TTF zum TCNQ im Di- bzw. Tetramer beträgt 0.08 bzw. $0.10 e^-$. Das Dipolmoment beträgt 1.6 bzw. 2.3 D und zeigt in allen Fällen erwartungsgemäß vom TCNQ- zum TTF-Molekül. Auf DFT-Niveau wird ein geringfügig kleinerer Ladungstransfer ($0.05 e^-$) erhalten, was sich auch in einem kleineren Dipolmoment (1.3-1.9 D) widerspiegelt. Berechnet man den Beitrag des Ladungstransfers zum Gesamtdipolmoment analog zu dem in Abb. 5.6 dargestellten Verfahren, so ergibt sich ein Dipol von 1.3-2.0 D, so dass 81-87 % des Dipolmoments auf partiellen Ladungstransfer und 13-19 % des Dipolmoments auf elektronische Polarisierungseffekte zurückzuführen sind. An Hand des CI-Vektors lässt sich auch hier die Ursache des partiellen Ladungstransfers bestimmen: Auf (2,2)-CAS-MRCI/SV(P)-Theorieniveau (Dimer-Rechnung) ist der Grundzustand zu 0.84/0.01 aus den Konfigurationen [20]/[10] zusammengesetzt.¹ Somit resultiert der partielle Ladungstransfer – wie auch schon für die eindimensionalen Struktur gezeigt werden konnte – aus einer Beimischung der HOMO-LUMO-Einfachanregung zur Grundzustandsdeterminante.

Eine methodisch konsistente Beschreibung von Di-, Tetra- und Hexamer – und damit auch die Möglichkeit, die Konvergenz der berechneten Eigenschaften bezüglich der Modellgröße zu analysieren – wird auf LC- ω -PBE*-Niveau erhalten: Hier wächst mit Vergrößerung des QM-Raums das Dipolmoment um 0.4 D (Dimer \rightarrow Tetramer) und 0.2 D (Tetramer \rightarrow Hexamer), d.h. dass das Dipolinkrement mit jeder zusätzlichen TTF-TCNQ-Ebene, die in den QM-Raum aufgenommen wird, mit steigendem Abstand der Ebene von der Grenzfläche abnimmt. Da der Ladungstransfer unabhängig von der Ausdehnung des QM-Raums in z-Richtung auf die erste Moleküllage an der Grenzfläche limitiert ist und keines der Moleküle ein permanentes Dipolmoment aufweist, ist das Dipolmoment in der zweiten und allen folgenden Lagen eine Folge i) des partiellen Ladungstransfers an der Grenzfläche, welcher auf allen folgenden Lagen ein Dipolmoment induziert und ii) der Polarisierung der Schichten durch die induzierten Dipole. Da beide Effekte mit steigendem Abstand von der Grenzfläche abnehmen, konvergiert das Gesamtdipolmoment auf einen konstanten Wert. Der Grenzwert der Folge – und damit das resultierende Gesamtdipolmoment – beträgt 2.1 D. Hierzu wurde angenommen, dass sich die beobachtete Halbierung des Dipolzuwachses auch über das Hexamer hinaus fortsetzt:

$$\mu_{\text{Total}} = 1.3 + 0.4 + \frac{0.4}{2^1} + \frac{0.4}{2^2} + \dots \approx 2.10 \text{ D} \quad (5.3)$$

¹[20] entspricht auch hier der Konfiguration, in der keine elektronische Anregung vom TTF zum TCNQ stattfand; [11] entspricht der Konfiguration, in der ein Elektron vom TTF- zum TCNQ-Molekül transferiert wurde.

Zur Berechnung des VLS mittels Gl. 5.2 wird die Kontaktfläche von Donor und Akzeptor benötigt. Der Wert für das Dimer wurde aus der Gesamtkontaktfläche der in Abb. 5.5 dargestellten Morphologie wie folgt berechnet: Nähert man die erste TTF- bzw. TCNQ-Lage als Rechteck, so ergibt sich eine Gesamtkontaktfläche von 2254 \AA^2 , wobei auf allen vier Seiten jeweils 1.5 \AA hinzugezählt wurde, um die Ausdehnung der Elektronendichte zu berücksichtigen. In der Struktur sind 5×5 -Grenzflächendimere enthalten, was einer Kontaktfläche pro Dimer von 90 \AA^2 entspricht. Dies stimmt gut mit dem im vorigen Abschnitt verwendeten Wert (100 \AA^2) überein. Weiterhin kann $\epsilon = 1$ gesetzt werden. Somit ergibt sich ein VLS von 0.88 eV . Für $S = 100 \text{ \AA}^2$ beträgt der VLS 0.79 eV . Dies stimmt vergleichsweise gut mit dem experimentellen Wert von 0.60 eV überein und zeigt, dass die Berücksichtigung einer größeren Modellmorphologie einen wichtigen Beitrag zur Verbesserung der Vorhersagequalität des Modells liefert. Zum Vergleich beträgt der für den eindimensionalen Fall berechnete VLS $0.98\text{-}1.65 \text{ eV}$. Die Verringerung des VLS resultiert aus der Wechselwirkung benachbarter TTF-TCNQ-Stapel, worauf im folgenden Abschnitt genauer eingegangen wird.

Vergleich mit dem eindimensionalen Fall In der eindimensionalen TTF-TCNQ-Morphologie betragen Ladungstransfer und Dipolmoment im Di-, Tetra- und Hexamer $0.09\text{-}0.12 e^-$ bzw. $2.6\text{-}4.4 D$ auf LC- ω -PBE*-Niveau. Zum Vergleich wurden hier die folgenden Werte erhalten: $0.05 e^-$ und $1.3\text{-}1.9 D$. Durch den um $0.04\text{-}0.07 e^-$ verminderten partiellen Ladungstransfer verringert sich das Dipolmoment um $0.7\text{-}1.2 D$; der Rest ist eine Folge der kleineren Polarisation. Die Abnahme von Ladungstransfer und Dipolmoment lässt sich durch den in selbstorganisierenden Monolagen (SAM) bekannten Depolarisationseffekt erklären. Dieser resultiert aus der Wechselwirkung der Dipolmomente benachbarter Moleküle.²⁰⁵⁻²⁰⁸ Bringt man ein Molekül, welches ein permanentes Dipolmoment aufweist, in gleicher Ausrichtung in die Nähe eines zweiten Moleküls, so induziert das erste Molekül einen Spiegeldipol auf dem zweiten Molekül. Dieser ist antiparallel zum induzierenden Moment ausgerichtet, so dass sich das Gesamtdipolmoment des zweiten Moleküls im Vergleich zum isolierten Fall verringert. Abb. 5.5 zeigt die hier untersuchte Morphologie. Durch die Replikation des TTF-TCNQ-Stapels in x- und y-Richtung sind die TCNQ-Moleküle, die sich in der gleichen Ebene befinden, so ausgerichtet, dass deren CN-Funktionalitäten aufeinander zeigen. Die hohe Elektronendichte der Nitrilgruppe erzeugt ein negatives elektrostatisches Potenzial in der Umgebung (die ESP-Ladung des N-Atoms beträgt $-0.42 e^-$). Damit wird eine negative (Partial-)Ladung auf einem TCNQ-Molekül durch die TCNQ-Moleküle in dessen Umgebung destabilisiert, was insgesamt zu einem kleineren partiellen Ladungsübertrag und einem kleineren Oberflächendipolmoment führt. Entsprechendes gilt für die positiv geladenen H-Atome des TTF-Moleküls (ESP-Ladung: $0.20 e^-$). Jedoch ist die Destabilisierung der positiven Ladung wegen der kleineren ESP-Ladung weniger stark ausgeprägt.

Ladungstransfer und Dipolmoment im CT-Zustand Das Dipolmoment des Dimers im CT-Zustand auf (2,2)-CAS-MRCI/SV(P)-Niveau beträgt $14.3 D$ mit einem Ladungstransfer von $0.94 e^-$.ⁱ Wie auch im Falle des eindimensionalen Stapels ist der Ladungstransfer im CT-Exciton nicht vollständig. Stattdessen findet ein partieller Ladungsrücktransfer von $0.06 e^-$ statt. Dieser lässt sich – analog zum partiellen Ladungstransfer im Grundzustand – durch die Beimischung der Grundzustandsdeterminante zum CT-Zustand erklären. Auf

ⁱIm Falle des eindimensionalen Hexamers konnte für das Dimer gezeigt werden, dass bereits auf Ebene einer (2,2)-CAS-MRCI-Rechnung konvergierte Werte für Ladungstransfer und Dipolmoment des CT-Zustands erhalten werden. Deshalb wurde hier auf eine aufwendige und teure Studie der Konvergenz der genannten Eigenschaften bezüglich der Größe des aktiven CAS-Raums verzichtet.

		MP2	Dimer	LC- ω -PBE*/SV(P)	
		Dimer		Tetramer	Hexamer
Grund- zustand	Ladung ⁵ / e ⁻	0.08 ¹	0.05	0.0,0.05, -0.05,0.0	0.0, 0.0, 0.05, -0.05, 0.0, 0.0
	Dipol ⁵ / D	1.6 ¹ , 1.7 ²	1.3	1.7	1.9
CT- Zustand	Ladung ⁶ / e ⁻	-	0.90	0.11, 0.79 -0.87, -0.03	0.06, 0.34, 0.59, -0.81, -0.10, -0.08
	Dipol ⁶ / D	14.7 ³ , 14.9 ⁴	14.8	17.2	39.6
	$\Delta E(\text{CT})$ / eV	1.10 ³ , 0.97 ⁴	0.95	0.49	0.39

¹ SV(P) ² TZVP ³ CC2/SV(P) ⁴ CC2/TZVP

Tabelle 5.10: Ladungstransfer und Dipolmoment für den nicht-ladungstrennten Grund- und den CT-Zustand von Di-, Tetra- und Hexamer berechnet auf MP2-, CC2- und LC- ω -PBE*-Theorieniveau.

DFT-Niveau werden vergleichbare Werte für Ladungstransfer und Dipolmoment erhalten (0.90 e⁻ bzw. 14.8 D): Wiederum verbleibt der Hauptteil der Ladung des CT-Excitons wegen der hohen Coulomb-Wechselwirkung auf den ersten beiden Lagen der Grenzfläche. Das Dipolmoment des CT-Zustands beträgt 14.8 bzw. 39.6 D für das Di- bzw. Hexamer. Die starke Zunahme des Dipolmoments wurde auch schon für das eindimensionale System beobachtet und erklärt sich aus der größeren Reichweite der elektrostatischen Polarisierung im Vergleich zum Ladungstransfer.

Energetische Lage des CT-Zustands Die Anregungsenergie $\Delta E(\text{CT})$ des Dimers beträgt 0.97 eV (CC2/TZVP) (s. Tab. 5.10). Für den isolierten Hexamer-Stapel beträgt der Energieunterschied zwischen Grund- und CT-Zustand 0.57 eV (CC2/TZVP), so dass sich der oben beschriebene Depolarisationseffekt auch auf die energetische Lage des CT-Zustands auswirkt: Wegen des stark negativen elektrostatischen Potentials der N-Atome der TCNQ-Moleküle in der gleichen Ebene (und des positiven Potentials der H-Atome der entsprechenden TTF-Moleküle) wird das Elektron (Loch) auf dem TCNQ-(TTF)-Molekül im CT-Zustand destabilisiert, so dass CT- und Grundzustand nun weiter voneinander entfernt sind. Auf DFT-Niveau beträgt die Anregungsenergie für das Dimer 0.95 eV, was gut mit den CC2-Daten übereinstimmt. Für Tetra- und Hexamer beträgt die Anregungsenergie 0.49 und 0.39 eV. Extrapoliert man die CT-Energie auf einen eindimensionalen Stapel unendlicher Länge, so erhält man $\Delta E_{\infty}(\text{CT})$ 0.26 eV. Dieser Wert ist wegen des Depolarisationseffekts um 0.21 eV höher als der entsprechende Wert der eindimensionalen Morphologie und zeigt, dass die Aufspaltung von Grund- und CT-Zustand eine sehr starke Morphologieabhängigkeit aufweist.

5.8.2 Erweiterung des QM-Raums parallel zur Grenzfläche: Untersuchung der Grenzflächendepolarisation auf QM-Ebene

Es konnte bisher gezeigt werden, dass die Berücksichtigung der Grenzflächendepolarisation einen wichtigen Beitrag zur Verbesserung des Modells liefert. Jedoch wurden in allen bis hierher diskutierten Fällen ausschließlich ESP-Ladungen für den MM-Bereich verwendet, so dass die Depolarisation immer nur in der Richtung MM→QM untersucht wurde. In den beiden folgenden Kapiteln soll die Wechselwirkung zwischen *benachbarten* TTF-TCNQ-Stapeln auf QM- und polarisierbarer MM-Ebene untersucht werden. Dazu wird zuerst der QM-Bereich entlang x- bzw. y-Achse vergrößert werden um die Depolarisation zweier

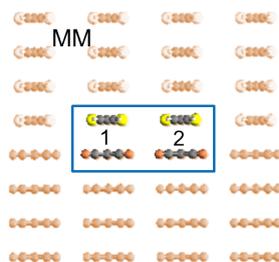


Abbildung 5.10: Wechselwirkung innerhalb des Tetramers am Beispiel der S-Konfiguration: Die Wechselwirkung der Grenzflächendimere zwischen Stapel 1 und 2 wird auf QM-Ebene beschrieben (gekennzeichnet durch den blauen Rahmen). Somit kann die Depolarisation zwischen den TTF-TCNQ-Stapeln bestmöglich berücksichtigt werden. Wird hingegen das Dimer von Stapel 2 ebenfalls in den (statischen) MM-Bereich mitaufgenommen, so ist die Beschreibung der Wechselwirkung asymmetrisch, da zwar Dimer 1 durch Dimer 2 polarisiert werden kann; eine Polarisation in umgekehrter Richtung ist jedoch nicht möglich.

benachbarter Dimere auf QM-Ebene zu untersuchen (alle verbleibenden Moleküle werden durch ESP-Ladungen beschrieben).

Tab. 5.11 zeigt den auf MP2/SV(P)-Theorieniveau berechneten Ladungstransfer und das Dipolmoment der beiden in Abb. 5.5b und 5.5c dargestellten QM/MM-Modelle. Als Referenz sind die Daten des Dimers angegeben. Es sei angemerkt, dass sich Dimer- und Tetramer-Rechnung dahingehend unterscheiden, wie die Wechselwirkung *zwischen* den TTF-TCNQ-Stapeln im Modell berücksichtigt wird (vgl. Abb. 5.10): Im Tetramer befinden sich die Grenzflächendimere zweier benachbarter TTF-TCNQ-Stapel im QM-Raum. Somit kann deren Wechselwirkung bestmöglich beschrieben werden. Ersetzt man nun eines der beiden Dimere durch statische ESP-Ladungen, so kann dieses nicht mehr durch das zweite Dimer polarisiert werden, wohingegen eine Polarisation in umgekehrter Reihenfolge noch möglich ist. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass der Grenzflächendipol hauptsächlich aus partiellem Ladungstransfer resultiert und elektrostatische Polarisation eher eine untergeordnete Rolle bei der Entstehung des Oberflächendipols spielt. Somit sollte die Vergrößerung des QM-Bereichs parallel zur Grenzfläche keinen großen Einfluss auf die bisher gewonnenen Einsichten haben.

Ladungstransfer und Dipolmoment im Grundzustand Der Ladungstransfer in beiden Tetrameren beträgt jeweils $0.07\text{-}0.08 e^-$ pro TTF-TCNQ-Dimer. Das Dipolmoment beträgt 3.4 bzw. $3.2 D$ für L- bzw. S-Tetramer. Das geringfügig unterschiedliche Dipolmoment ist eine Folge der unterschiedlichen relativen Lage der beiden Dimere: Während die beiden Dimere im S-Tetramer durch Spiegelung ineinander überführt werden können (s. Abb. 5.5c), ist dies im L-Tetramer nicht der Fall. Hier überlappt das TTF-Molekül des ersten Dimers mit dem TCNQ-Molekül des zweiten Dimers, da die beiden Moleküle im Dimer entlang der langen Molekülachse gegeneinander verschoben sind (s. Abb. 5.5b). Vergleicht man mit den Daten des Dimers, so zeigt sich, dass die symmetrische Beschreibung der Wechselwirkung in den beiden Tetrameren keinen Einfluss auf den partiellen Ladungstransfer hat, da dieser für die beiden Tetramere und das Dimer identisch ist. Weiterhin entspricht das Dipolmoment des S-Tetramers dem doppelten Wert des Dimers. Für das L-Tetramer ist eine geringe Abweichung zwischen Tetramer- und doppeltem Dimer-Wert (6%) zu beobachten, die auf die aus der Verschiebung der Moleküle resultierenden geometrischen Überlappung der beiden Stapel und nicht aus der Beschreibung der Depolarisation auf

	L-Tetramer	S-Tetramer	Dimer
Ladung / e^- (MM=ESP)	0.08, 0.08	0.07, 0.07	0.08
Dipol / D (MM=ESP)	3.4	3.2	1.63
$\Delta E(\text{CT})$ / eV (MM=ESP)	1.03/1.06	1.10	1.10

Tabelle 5.11: Ladungstransfer und Dipolmoment des L- und S-Tetramers berechnet auf MP2/SV(P)-Theorieniveau im Vergleich zu den Werten des Dimers. $\Delta E(\text{CT})$ wurde auf CC2/SV(P)-Theorieniveau berechnet. Die Moleküle außerhalb des QM-Raums wurden durch *statische ESP-Ladungen* beschrieben.

QM-Niveau resultiert. Somit lässt sich festhalten, dass die Erweiterung des QM-Raums parallel zur Oberfläche unter Verwendung von statischen ESP-Ladungen keinen Beitrag zur Verbesserung der Modellqualität liefert.

Auswirkungen auf den CT-Zustand Die Anregungsenergie zwischen Grund- und CT-Zustand beträgt für das S- bzw. L-Tetramer 1.10 bzw. 1.03 und 1.06 eV auf CC2/SV(P)-Niveau. Die Analyse des CT-Anregungsvektors im Falle des S-Tetramers zeigt, dass die CT-Anregung gleichzeitig auf beiden Dimeren stattfindet. Der Betrag der Anregungsenergie entspricht dem für das Dimer berechneten Wert. Für das L-Tetramer werden geringfügig unterschiedliche Anregungsenergien (0.03 eV) für die CT-Anregung in beiden Dimeren erhalten. Jedoch ist dies ein Artefakt des QM/MM-Modells: Während jeweils ein TTF-Molekül zwei TCNQ-Moleküle hat, die auf QM-Ebene behandelt werden, hat das andere TTF-Molekül nur *ein* TCNQ-Molekül auf QM-Ebene als Nachbarn. Somit unterscheiden sich alle vier Moleküle des L-Tetramers bezüglich ihrer QM/MM-Randbedingungen, was sich auch in unterschiedlichen Orbitalenergien der Grenzorbitale der beiden TTF- und TCNQ-Moleküle niederschlägt. Im Grenzfall eines unendlich langen TTF-TCNQ-Stapels, bei dem der QM-Bereich um weitere TTF-TCNQ-Dimere entlang der langen Achse der beiden Moleküle (s. Abb. 5.5b) erweitert wird, hätten alle Donor- bzw. Akzeptor-Moleküle wiederum die gleichen Orbitalenergien und es würde nur eine Anregungsenergie berechnet werden. Auch für den CT-Zustand gilt somit, dass die auf QM-Niveau beschriebene Wechselwirkung *benachbarter* Stapel keinen signifikanten Beitrag zur Verbesserung der Modellqualität beinhaltet.

5.8.3 QM/MM-Rechnungen unter Verwendung einer polarisierten MM-Umgebung zur Berücksichtigung des Depolarisationseffekts an der gesamten Grenzfläche

Schließlich soll die elektrostatische Polarisierung *aller* Moleküle im TTF-TCNQ-Grenzflächenmodell berücksichtigt werden. Da dies wegen der hohen Zahl der Moleküle nicht auf QM-Niveau möglich ist, wurde die elektronische Polarisierung auf Basis eines polarisierbaren Kraftfelds berechnet. Dieses wurde dann als MM-Umgebung für die QM/MM-Rechnungen verwendet.

Die Teilmorphologien von TTF und TCNQ können auf Grund der regelmäßigen Anordnung der Moleküle auf einem Gitter als Kristall verstanden werden. Dementsprechend sind die einzelnen Molekülpositionen wegen der Translationssymmetrie identisch, so dass die Miteinbeziehung der intermolekularen elektrostatischen Polarisierung einen identischen Einfluss auf alle Moleküle *innerhalb* des Kristalls hat. Dies gilt nicht mehr für die Moleküle an der Oberfläche des Kristalls: Für ein Molekül an der TTF-TCNQ-Kontaktfläche sind der

obere und untere Halbraumⁱ nicht mehr identisch, da in beiden Halbräumen unterschiedliche Moleküle mit unterschiedlichen Elektronendichteverteilungen und Polarisierbarkeiten vorhanden sind. Somit haben elektrostatische Polarisierungseffekte innerhalb der TTF-TCNQ-Morphologie den größten Einfluss auf die Moleküle an der TTF-TCNQ-Grenzfläche und die QM/MM-Betrachtung kann zunächst auf Grenzflächenkomplexe (Dimer und Tetramere; s. Abb. 5.5) beschränkt werden. Weiterhin wurden keine CT-Anregungsenergien berechnet, da das verwendete MM-AMOEBA-Polarisationsmodell ausschließlich für den Grundzustand optimiert wurde.

Ladungstransfer und Dipolmoment Tab. 5.12 zeigt den Ladungstransfer und das Dipolmoment des Dimers im Vergleich zu den beiden Tetrameren. Der Ladungstransfer beträgt in allen drei Fällen $0.08 e^-$ pro TTF-TCNQ-Dimer. Das Dipolmoment des Dimers beträgt 1.56 D; für die beiden Tetramere werden 3.1 bzw. 2.9 D (L- bzw. S-Tetramer) erhalten. Vergleicht man mit den in Tab. 5.11 dargestellten Werten (MM=ESP), so zeigt sich, dass der berechnete Ladungstransfer unabhängig von der Beschreibung der Polarisierung auf MM-Ebene ist. Die Dipole von Di- und Tetramer sind geringfügig kleiner als im vorherigen Fall. Weiterhin ist das Dipolmoment des S-Tetramers kleiner als das des L-Tetramers. Verdoppelt man das Dipolmoment des Dimers, so erhält man 3.12 D. Dies entspricht dem Dipolmoment des L-Tetramers. Im Gegensatz dazu ist das Dipolmoment des S-Tetramers (2.9 D) kleiner als der doppelte Dimer-Wert. D.h., dass die Depolarisation zwischen den beiden Dimeren des S-Tetramers stärker auftritt als zwischen den beiden Dimeren des L-Tetramers. Die Gitterkonstante (und damit auch der Abstand der Dimere) entlang der kurzen bzw. langen Molekülachse beträgt 7.5 bzw. 11.5 Å, so dass der Abstand zwischen den beiden Dimeren im S-Tetramer kleiner ist als im L-Tetramer, was wiederum eine stärkere Wechselwirkung und damit auch eine größere Depolarisation der Dipolmomente bedeutet. Die Abhängigkeit der Depolarisation von der Oberflächenbelegung (und damit auch vom intermolekularen Abstand) konnte für thiol-basierte SAMs auf einer Au(111)-Oberfläche gezeigt werden.²⁴⁴ Hier wurde die Modifikation der Austrittsarbeit einer Au(111)-Oberfläche für verschiedene SAMs in Abhängigkeit von der Oberflächenbelegung durch eine periodische DFT-Simulation theoretisch untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Depolarisation mit steigender Belegung (geringerem Abstand zwischen den Molekülen) zunimmt. Weiterhin wurde auf die Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der molekularen Polarisierbarkeit der Oberflächenmoleküle eingegangen. Hier wurde mit steigender Polarisierbarkeit eine zunehmende Depolarisation gefunden.

Es ist nicht verwunderlich, dass die Depolarisation *zwischen den Stapeln* erst unter Verwendung einer polarisierbaren MM-Umgebung sichtbar wird. In der bisher verwendeten MM-Umgebung aus statischen ESP-Ladungen wurde die Oberflächenpolarisation im MM-Raum vernachlässigt, da die ESP-Ladungen aus Gasphasenrechnungen der isolierten Moleküle erhalten wurden. Da die MM-Umgebung keinen Dipol in z-Richtung hat, kann im QM-Raum auch kein Dipol in dieser Richtung durch die MM-Umgebung induziert werden. Dehnt man den QM-Raum parallel zur Oberfläche aus (vgl. die beiden Tetramere), so bietet zwar der verwendete QM/MM-Ansatz die nötige methodische Flexibilität, um die Depolarisation zwischen zwei benachbarten TTF-TCNQ-Stapeln zu untersuchen. Jedoch sind die auftretenden Dipolmomente (ca. 1 D) vergleichsweise klein, so dass die in den Nachbarstapeln induzierten Momente nahezu verschwinden. Offensichtlich ist die Grenzflächendepolarisation zwischen den Stapeln ein kooperativer Effekt, welcher erst sichtbar wird, wenn eine polarisierte MM-Umgebung mit einem *nichtverschwindenden Dipol in z-*

ⁱAls Halbraum seien die beiden Hälften des Oberflächenmodells definiert, welche durch die Kontaktfläche zwischen TTF und TCNQ geteilt werden.

	L-Tetramer	S-Tetramer	Dimer
Ladung / e ⁻ (MM=polarisiert)	0.08, 0.08	0.08, 0.08	0.08
Dipol / D (MM=polarisiert)	3.1	2.9	1.56

Tabelle 5.12: Ladungstransfer und Dipolmoment des L- und S-Tetramers berechnet auf MP2/SV(P)-Theorieniveau im Vergleich zu den Werten des Dimers. Die Moleküle außerhalb des QM-Raums wurden durch das *polarisierbare Kraftfeld AMOEBA* beschrieben um die Depolarisierung der gesamten Grenzfläche auf MM-Niveau abzubilden.

Richtung zur Polarisation des QM-Raums verwendet wird.ⁱ In diesem Fall wird durch das nichtverschwindende Dipolmoment der MM-Umgebung ein entgegengesetzt ausgerichtetes Dipolmoment im QM-System induziert, welches das ursprüngliche Dipolmoment des auf QM-Ebene beschriebenen Di- oder Tetramers verringert und somit den Oberflächendipol korrekt auf QM/MM-Ebene beschreibt.

Beitrag von Ladungstransfer und Polarisation zum VLS Schließlich kann der VLS (vgl. Tab. 5.12) unter Verwendung von Gl. 5.2 berechnet werden: Man erhält in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten einen VLS von 0.55-0.60 eV. Unter Verwendung des Modells des einfachen Plattenkondensators können die Beiträge von Ladungstransfer und Polarisation zum VLS abgeschätzt werden: Die Potenzialdifferenz Φ eines Plattenkondensators ist gegeben durch:

$$\phi = \frac{\sigma_q d}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (5.4)$$

$\sigma_q = q/S$ ist die Oberflächenladungsdichte berechnet aus dem partiellen Ladungstransfer. Nimmt man wiederum eine TTF-TCNQ-Kontaktfläche von 100 \AA^2 an, so beträgt die Oberflächenladungsdichte bei einem Ladungstransfer von $0.08 e^-$ pro TTF-TCNQ-Dimer (s. Tab. 5.12) 0.013 Cm^{-2} . Der Kondensatorplattenabstand beträgt 3.5 \AA (dies entspricht dem Abstand zwischen den π -Ebenen der beiden Moleküle), so dass mit $\epsilon = 1$ eine Potenzialdifferenz von 0.51 V bzw. ein VLS von 0.51 eV erhalten wird. Weiterhin lässt sich die Oberflächenladungsdichte aus dem Dipolmoment berechnen:

$$\sigma_\mu = \frac{\mu}{lA} \quad (5.5)$$

Hierbei muss berücksichtigt werden, dass das eingesetzte Dipolmoment sowohl den Beitrag des Ladungstrfers als auch den der Polarisation beinhaltet. Demzufolge entspricht die Differenz der beiden Potenziale, welche mit den beiden Oberflächenladungsdichten σ_q und σ_μ erhalten werden, dem Beitrag von Ladungstransfer und Polarisation zum VLS. Mit einem Tetramer-Dipolmoment von 2.9 D (s. Tab. 5.12), einem Kondensatorplattenabstand $l = 3.5 \text{ \AA}$ und einer Kontaktfläche von 200 \AA^2 erhält man eine Oberflächenladungsdichte von 0.014 Cm^{-2} und damit einen VLS von 0.55 eV . Aus der Differenz der beiden VLS lässt sich ein Polarisationsbeitrag von 0.04 eV (7%) berechnen, so dass der VLS der TTF-TCNQ-Grenzfläche hauptsächlich durch partiellen Ladungstransfer und nur zu einem geringen Anteil durch elektrostatische Polarisierungseffekte verursacht wird.

ⁱDas Oberflächendipolmoment der MM-Umgebung beträgt 41.4 D . Mit 5×5 Grenzflächendimeren entspricht dies einem Dipolmoment pro TTF-TCNQ-Grenzflächendimer von 1.7 D . Dieser Wert ist in überraschend guter Übereinstimmung mit dem QM-Dipol (1.6 D), was zeigt dass die elektrostatischen Polarisierungseffekte schon im Rahmen des polarisierbaren Kraftfeld-Ansatzes erstaunlich gut wiedergegeben werden.

5.9 Diskussion: Idealisierte dreidimensionale Morphologie

In diesem Abschnitt wurden die Eigenschaften eines größeren TTF-TCNQ-Grenzflächenmodells auf QM/MM-Ebene untersucht (s. Abb. 5.5). Dieses stellt eine Erweiterung des im vorigen Abschnitt verwendeten eindimensionalen Grenzflächenmodells dar und wurde durch Vervielfältigung des eindimensionalen Hexamerstapels entlang der x- und y-Achse erzeugt. Weitere TTF- und TCNQ-Ebenen wurden hinzugefügt, um Artefakte, welche aus der begrenzten Zahl der Molekülebenen entlang der z-Achse resultieren, zu beseitigen.

Analog zum eindimensionalen Stapel wurde die Abhängigkeit der Grenzflächeneigenschaften (Ladungstransfer, Dipolmoment und ΔE) für QM-Räume verschiedener Größe untersucht. Als QM-Methoden kamen dabei die im vorigen Abschnitt validierten Methoden MP2 (für Di- und Tetramer entlang der z-Achse bzw. parallel zur Oberfläche) sowie LC- ω -PBE* zum Einsatz. Die Moleküle außerhalb der verschiedenen QM-Regionen wurden durch statische ESP-Ladungen bzw. durch ein polarisierbares Kraftfeld repräsentiert. Letzteres bietet die Möglichkeit, kooperative Depolarisationseffekte zu untersuchen.

Umgebungseffekt auf die CT-Zustandsenergie Durch Vergrößerung des QM-Raums parallel zur z-Achse wurde wiederum die Absenkung der CT-Energie mit steigender Konjugationslänge beobachtet. Die auf einen eindimensionalen Stapel unendlicher Länge extrapolierte CT-Anregungsenergie beträgt 0.26 eV und ist um Faktor zehn größer als die bei Raumtemperatur verfügbare thermische Energie, so dass – im Gegensatz zum eindimensionalen Modell – von keiner signifikanten Population des CT-Zustands ausgegangen werden kann. Dies zeigt, dass die Energie des CT-Excitons massiv von dessen Umgebung abhängt, was sowohl experimentell^{230,236} als auch theoretisch¹³³ bestätigt wurde. Für das kovalent gebundene TTF-TCNQ-Dimer-System wurde in Lösung in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität ein Wechsel vom nicht-ladungsgetrennten zum CT-Zustand als elektronischem Grundzustand beobachtet.²³⁰ In einer CAS-SCF-Rechnung des TTF-TCNQ-Dimers, in der die Stärke des elektrischen Feldes entlang der z-Achse variiert wurde, konnte ab einer Feldstärke von $8 \cdot 10^{11}$ V/cm ein Wechsel des elektronischen Grundzustands (partielle \rightarrow vollständige Ladungstrennung) beobachtet werden.¹³³ Zudem muss berücksichtigt werden, dass in amorphen Donor-Akzeptor-Systemen viele verschiedene Donor-Akzeptor-Konformationen vorliegen. Dementsprechend ist die Charakterisierung des Donor-Akzeptor-Systems durch einen einzigen Wert für die Energie des CT-Zustands nicht ausreichend. Vielmehr ist es zweckmäßiger, auf Grund der lokalen Morphologievariationen von einer Verteilung der CT-Energien zu sprechen, welche durch eine Verteilungsfunktion beschrieben werden kann.^{31,91,109} Beispielsweise wurde anhand von QM/MM-Simulationen für Phtalocyanin-PTCBIⁱ gefunden, dass Elektronenaffinität und Ionisierungsenergie der Donor- und Akzeptormoleküle sowie die Energie von lokal angeregten und CT-Zuständen im amorphen System einer Verteilung unterliegen. Die Variation der CT-Zustandsenergie betrug 0.3 eV. Dies wurde durch die unterschiedlichen Donor-Akzeptor-Konformationen sowie durch Fluktuation des Donor-Akzeptor-Abstands durch thermische Bewegungen erklärt.¹⁰⁹ Überträgt man dies auf das TTF-TCNQ-System, so kann folgender Mechanismus für die Selbstdotierung des Systems postuliert werden. Durch die elektronische Wechselwirkung von Donor- und Akzeptor-Molekülen in Domänen mit vergleichsweise hoher lokaler Ordnung kommt es zu einer Entartung von nicht-ladungsgetrennten Grund- und CT-Zustand und damit zur Bildung eines CT-Excitons. Auf Grund der großen elektronischen Kopplung (vgl. die in Tab. 5.5 und 5.8 dargestellten Transferintegrale) besitzen die Ladungsträger eine hohe Mobilität. Ist die Transferrate, mit der die Ladungsträger

ⁱ3,4,9,10-Perylentetracarboxybisbenzimidazol

von der Grenzfläche in den Festkörper diffundieren, größer als die Rekombinationsrate des CT-Excitons in den elektronischen Grundzustand, entstehen freie Ladungsträger, die für die experimentell beobachtete hohe Grenzflächenleitfähigkeit verantwortlich sind.³⁹

Oberflächendepolarisationseffekt Schließlich konnte die im Vergleich zum eindimensionalen Hexamer beobachtete Verringerung von Ladungstransfer und Dipolmoment durch den Oberflächenpolarisationseffekt erklärt werden.^{205–208} Dieser resultiert aus der Induktion eines Dipolmoments entgegengesetzter Orientierung in den benachbarten Molekülen, wodurch das Gesamtdipolmoment aller Moleküle an der Oberfläche kleiner ist als die Summe der Dipolmomente der einzelnen Moleküle in der Gasphase. Als Träger des Dipolmoments ist in diesem Fall ein TTF-TCNQ-Grenzflächenkomplex anzusehen, wobei dessen Dipolmoment aus der Kombination von partiellem Ladungstransfer und Polarisation resultiert. Weiterhin konnte auch hier beobachtet werden, dass die Depolarisation vom Abstand der Moleküle abhängt:²⁰⁵ Verbunden mit dem kleineren Abstand zwischen den beiden Dimeren im S-Tetramer war eine größere Verringerung des Tetramer-Dipols verglichen mit dem Dimer-Dipol. Dieser Effekt konnte jedoch erst im Falle der polarisierten MM-Umgebung berücksichtigt werden, was zeigt, dass die Oberflächenpolarisation als kooperativer Effekt zu verstehen ist, welcher erst bei einer signifikanten Oberflächenbelegung auftreten sollte.²⁴⁵

5.10 Zusammenfassung

Es wurden QM/MM-Simulationen am Donor-Akzeptor-System TTF-TCNQ durchgeführt. Es wurden zwei idealisierte Modellmorphologien untersucht. Hierzu wurden die Eigenschaften des nicht-ladungstrennten und des CT-Zustands auf Basis von CAS-MRCI-, MP2- und LC- ω -PBE*-Simulationen berechnet. Dabei wurde speziell auf die Höhe des Ladungstransfers und dessen Verteilung auf die Moleküle an der Grenzfläche, das Dipolmoment und den energetischen Abstand zwischen den beiden Zuständen eingegangen.

Es konnte gezeigt werden, dass der energetische Abstand zwischen Grund- und CT-Zustand sehr stark von der Konjugationslänge innerhalb der TTF-TCNQ-Morphologie und der Umgebung der Moleküle abhängt. Im Falle hoher Konjugationslängen ist die thermische Population des CT-Zustands wahrscheinlich. Dies wurde auch als Selbstdotierungsmechanismus postuliert. Die Berechnung der Ladungsverteilung im CT-Zustand zeigte, dass das Elektron-Loch-Paar wegen der Coulomb-Stabilisierungsenergie vorzugsweise an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche lokalisiert ist. Im Falle geringer Konjugationslänge sind Grund- und CT-Zustand hinreichend voneinander entfernt, so dass im Grundzustand nur ein partieller Ladungstransfer in Höhe von $0.1-0.2 e^-$ auftritt. In diesem Fall lässt sich der experimentell beobachtete VLS durch partiellen Ladungstransfer vom TTF zum TCNQ erklären. Polarisationseffekte spielen als Ursache für den VLS nur eine untergeordnete Rolle.

6 Merocyanin/ C_{60} -Solarzellen: Einfluss der Orientierung der Farbstoffmoleküle auf die Excitonen-Dissoziation an der planaren Grenzfläche

Teile dieses Kapitels wurden veröffentlicht als

Merocyanine/ C_{60} Planar Heterojunction Solar Cells: Effect of Dye Orientation on Exciton Dissociation and Solar Cell Performance

Antti Ojala, Andreas Petersen, Andreas Fuchs, Robert Lovrincic, Carl Pölking, Jens Trollmann, Jaehyung Hwang, Christian Lennartz, Helmut Reichelt, Hans Wolfgang Höffken, Annemarie Pucci, Peter Erk, Thomas Kirchartz, Frank Würthner

Advanced Functional Materials, 2012, **22**, 86-96

Mein Beitrag zur Publikation bestand in der Durchführung der QM/MM-Rechnungen zur Charakterisierung des CT-Zustands der verschiedenen Grenzflächenmorphologien. Die Abbildungen 6.2a, 6.3, 3.1, 6.4a und Tabelle 6.1 sowie Teile des Texts wurden Ref. 60 mit freundlicher Genehmigung von WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, entnommen.

6.1 Einleitung

Merocyanin-Farbstoffe stellen eine Klasse organischer Fluoreszenzfarbstoffe dar, deren optische Eigenschaften sich über einen großen spektralen Bereich steuern lassen.²⁴⁶ Sie sind sogenannte Resonanzhybride, d.h. dass sie sich durch eine nicht-ionische und eine ionische Grenzstruktur beschreiben lassen. Abb. 6.1 zeigt den schematischen Aufbau eines Merocyanin-Farbstoffs in der nicht-ionischen (links) und zwitterionischen (rechts) Resonanzstruktur. Durch die kovalente Bindung zwischen einer Donor- mit einer Akzeptorfunktionalität mittels konjugierter Doppelbindungen wird ein sogenanntes *push-pull* System

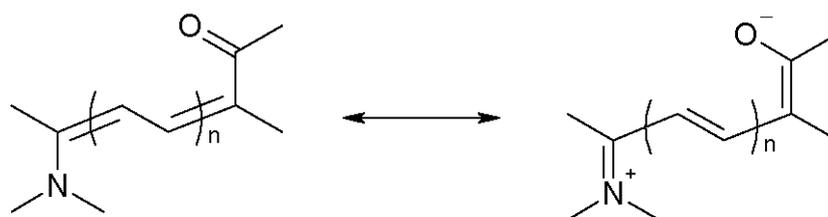


Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau eines Merocyanin-Farbstoffs in der nicht-ionischen und ionischen mesomeren Grenzstruktur ($n \geq 0$).

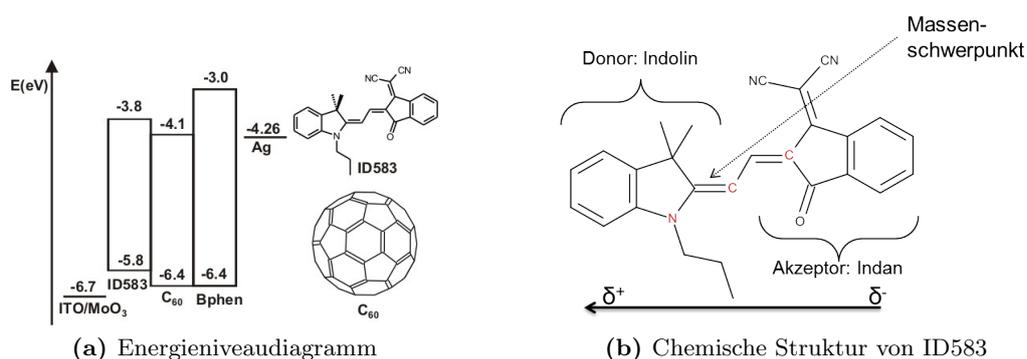


Abbildung 6.2: a) Energieniveaudiagramm und molekulare Strukturen von Donor- (ID583, b) und Akzeptormaterialien (C_{60}) des verwendeten OPV-Bauteils. Abbildung a) wurde Ref. 60 entnommen. b) ID583-Molekül mit der Ausrichtung des Dipolmoments und der Bezeichnung der funktionellen Gruppen sowie deren Rolle im Donor-Akzeptor-System. Die rot gekennzeichneten Atome tragen 80 % der Spindichte des Radikalkations.

realisiert, in dem die Absorption eines Photons zu einem intramolekularen Ladungstransfer von Donor- zu Akzeptoruntereinheit führt.^{247,248} Dabei nimmt der Anteil der zwitterionischen mesomeren Grenzstruktur zu, so dass das Dipolmoment wächst. Zudem zeichnen sich Merocyanine wegen der Kombination von Donor- und Akzeptorfunktionalität bereits im elektronischen Grundzustand durch ein hohes Dipolmoment aus.^{246–248} Daneben eignen sie sich auf Grund des hohen Absorptionskoeffizienten und der großen molekularen Polarisierbarkeit z.B. für die Anwendung in der nichtlinearen Optik (photorefraktiver Effekt) und als Solvatochromiefarbstoffe.^{246,249–253}

6.2 Literaturübersicht

Das Konzept der OPV-Zellen mit merocyaninbasierten p-Halbleitern wurde von Kronenberg *et al.*²⁴⁶ eingeführt. Die zuerst erreichte Effizienz der OPV-Zelle betrug 1.7 %. Durch Variation der chemischen Struktur des Merocyanins konnte diese auf bis zu 4.9 % gesteigert werden.^{254,255} Somit bieten sich Merocyanine als Alternative zu den häufig verwendeten OPV-Zellen auf Kupfer-Phtalocyaninbasis (Effizienz ~ 5 %) an.²⁵⁶ Dies ist vor allem interessant, da die Eigenschaften von Merocyaninen (z. B. Absorption, thermodynamische Stabilität und Aggregationseigenschaften) leichter durch gezielte Variation der molekularen Struktur verändert werden können.²⁵⁷

Verwendet man zwei statt eines Farbstoffmoleküls in der OPV-Zelle (sog. Tandem-Zelle), so lässt sich die Effizienz der Zelle weiter erhöhen, wenn die beiden Farbstoffmoleküle ihr Absorptionsmaximum in verschiedenen Bereichen des Sonnenspektrums haben. Beispielsweise konnte durch Kombination zweier Merocyanine (mit $\lambda_{\max} = 492$ bzw. 624 nm) die Effizienz der OPV-Tandem-Zelle über die Effizienz der Einzelzellen gesteigert werden (3.1 vs. 2.5 %).⁹⁰

6.3 ID583/ C_{60} -PHJ: Experimentelle Beobachtungen

Der experimentelle Aufbau der photovoltaischen Zelle ist in Abb. 6.2a zusammen mit den Energieniveaus der Transportzustände dargestellt. Abb. 6.2b zeigt die Struktur des

Merocyanins ID583.⁶⁰ Durch die relative Lage der Energieniveaus von ID583 und C₆₀ wird deutlich, dass ID583 (C₆₀) die Funktion des p-(n)-Halbleiters in der OPV-Zelle hat.

Es konnte experimentell gezeigt werden, dass das nachträgliche Tempern ($T > 80\text{ °C}$) der aufgedampften PHJ-OPV-Zellen den Füllfaktor erhöht.⁶⁰ Ein analoges Verhalten konnte für Zellen beobachtet werden, bei denen der Aufdampfprozess auf ein vorgewärmtes ITO/MoO₃-Substrat erfolgte. Bei Temperaturen unterhalb von 80 °C trat keine Verbesserung des Füllfaktors auf. Die Glasstemperatur des Farbstoffmoleküls beträgt 77 °C , so dass die beobachtete Erhöhung des Füllfaktors durch eine Veränderung der Farbstoffmorphologie in der Zelle bedingt sein könnte. Im Vergleich dazu können die C₆₀-Moleküle bereits ab 260 K an ihrer Position im flächenzentrierten Kristall frei um ihre Molekülachsen rotieren, so dass die Erhöhung der Temperatur keinen Einfluss auf die C₆₀-Morphologie in der OPV-Zelle haben sollte.²⁵⁸ Infrarotspektroskopische ellipsometrische Messungen (IRSE) des Farbstoffs auf einem Si/SiO₂/MoO₃-Substrat zeigten, dass die Farbstoffmoleküle vorzugsweise mit ihrer Langachse parallel zur Oberflächennormalen der Substratoberfläche orientiert sind - also aufrecht auf dem Substrat stehen (s. Abb. 6.3a). Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass eine Verkippung der Moleküle um 45° beim Erhitzen über 80 °C stattfindet, so dass diese nun in einem 45° -Winkel zur Oberflächennormalen orientiert sind (s. Abb. 6.3b).

Weiterhin wurde im Rahmen eines eindimensionalen, analytischen Modells die Feldabhängigkeit der CT-Excitonen-Dissoziation in den Grundzustand untersucht.^{259,260} Hierbei wurde angenommen, dass die Dissoziationswahrscheinlichkeit des CT-Excitons mit Erhöhung des elektrischen Feldes wegen seines Dipolmoments zunimmt (Felddissoziation). Die freien Parameter des Modells waren das Verhältnis zwischen Rekombination und Dissoziation des CT-Excitons sowie der Mindestabstand zwischen Elektron und Loch ab dem die beiden Ladungsträger als frei anzusehen sind. Passte man die durch das Modell vorhergesagte Strom-Spannungs-Kennlinie an experimentelle Daten an, so beträgt die Dissoziationswahrscheinlichkeit des CT-Excitons in freie Ladungsträger lediglich 62% (bei 0.5 V). Dies zeigt, dass der durch die Solarzelle produzierte Strom stark durch die Rekombination des CT-Excitons an der Grenzfläche dominiert sein sollte.

Zur Untersuchung des Einflusses der Grenzflächenmorphologie auf die Energetik und Kinetik des CT-Excitons an der Grenzfläche wurden QM/MM Simulationen für zwei idealisierte ID583/C₆₀-Morphologien mit verschiedener Orientierung der ID583-Moleküle durchgeführt. Dieses Kapitel ist wie folgt aufgebaut: Die Morphologie der Grenzfläche wird in Abschnitt 6.4 erläutert werden. Anschließend wird in den Abschnitten 6.5.2 und 6.5.3 auf den Effekt der Orientierung der ID583-Moleküle auf die Thermodynamik und Kinetik des CT-Excitons eingegangen werden. Darauf folgt die Abschätzung der Rate, mit der das CT-Exciton durch den Ladungstransfer vom Donor zum Akzeptor gebildet wird (Abschnitt 6.5.4) und mit der das Elektron ins C₆₀ migriert (Abschnitt 6.5.5).

6.4 Beschreibung der Morphologien

Der Einfluss der Orientierung der ID583-Moleküle auf die Dissoziation des CT-Excitons an der ID583/C₆₀-Grenzfläche wurde mit Hilfe zweier Modellgrenzflächen untersucht. Die Modellstrukturen (s. Abb 6.3) wurden aus den Kristallstrukturen von C₆₀ (001-Oberfläche) und ID583 (-110- und 01-1-Oberfläche) erstellt. Die Raumgruppe des ID583-Einkristalls ist P-1 und enthält zwei Moleküle pro Elementarzelle, die mittels Inversion ineinander überführt werden. Die antiparallele Anordnung der Langachsen der beiden Moleküle hat zur Folge, dass die elektronenarme Funktionalität eines Moleküls neben der elektronenreichen Funktionalität des Nachbarmoleküls zu liegen kommt (s. Abb. 6.3d,e). Auf Grund der

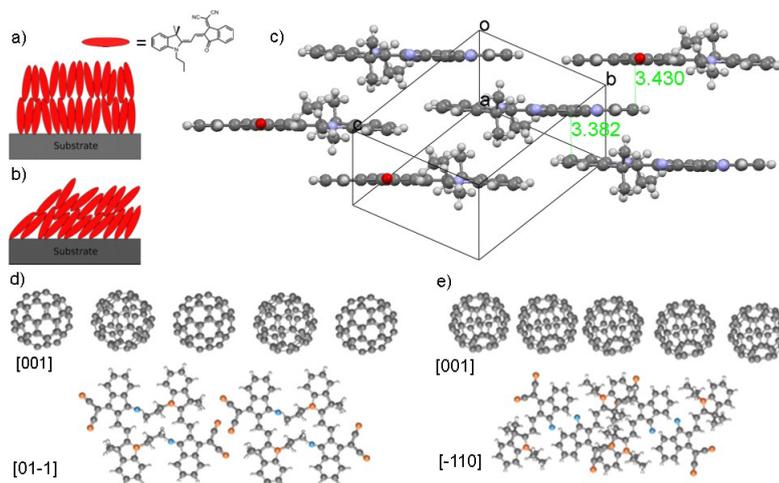


Abbildung 6.3: a,b) Schematische Orientierung der Farbstoffmoleküle vor (a) und nach (b) dem Aufheizen auf 80 °C auf dem Si/SiO₂/MoO₃-Substrat. Die molekulare Orientierung wurde aus Ellipsometrie-Daten gewonnen.

c) Die Analyse der Kristallstruktur von ID583 zeigt eine backsteinartige Anordnung der Moleküle im Einkristall. Die kürzesten Abstände (in Å) zwischen den Atomen eines Moleküls und der π -Ebene des Nachbarmoleküls sind in grün angegeben.

d,e) Schematische Darstellung der in den QM/MM-Rechnungen verwendeten Grenzflächenmorphologien. d entspricht der Grenzflächenmorphologie ID583[01-1]:C₆₀[001] vor dem Aufheizen. e zeigt die verkippte Anordnung der ID583[-101] Donormoleküle auf der [001]-Oberfläche von C₆₀. (Abbildung 6.3 wurde Ref. 60 entnommen.)

stabilisierenden Coulombanziehung im Kristall kann davon ausgegangen werden, dass dieses Strukturmotiv ebenfalls an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche auftritt. Folglich müssen zwei verschiedene Grenzflächenkontaktierungen, die sich bezüglich der Lage der ID583-Moleküle zur C₆₀-Grenzfläche unterscheiden, untersucht werden: Im ersten Fall ist die Akzeptorfunktionalität (Indan-Gruppe) des Farbstoffmoleküls mit der C₆₀-Oberfläche kontaktiert - diese Konfiguration wird im Folgenden als A-Konfiguration bezeichnet werden. Im zweiten Fall ist die Donoruntereinheit (Indolin-Gruppe) mit der C₆₀-Oberfläche kontaktiert - diese wird im Folgenden als D-Konfiguration bezeichnet werden (s. Abb. 6.2b und 6.3d,e).

6.5 Ergebnisse

In Kap. 4 konnte am Beispiel zweier Modellmorphologien der Pentacen-C₆₀-Grenzfläche gezeigt werden, dass die Orientierung der Pentacenmoleküle an der Grenzfläche die Energetik der Ladungsträgerdissoziation beeinflusst. Weiterhin konnte im Rahmen von mikroelektrostatischen Simulationen an der gleichen Grenzfläche gezeigt werden, dass die Exposition der partiell negativ geladenen π -Oberfläche von Pentacen hin zur C₆₀-Oberfläche einen zusätzlichen Beitrag zur Triebkraft der Exitonendissoziation liefert.¹²⁷

Im Gegensatz zu Pentacen hat ID583 ein permanentes Dipolmoment: 7.1 (5.5) D entlang der langen (kurzen) Molekülachse. Durch die Kombination einer elektronenarmen (Indolin) mit einer elektronenreichen (Indan) Funktionalität (s. Abb. 6.2b) löst die Absorption eines Photons einen intramolekularen Ladungstransfer vom Donor- zum Akzepterteil des Moleküls aus, was zu einer weiteren Erhöhung des Dipolmoments im angeregten Zustand

Grenzfläche	Exponierte fkt. Gruppe des Farbstoffs	E(CT) / eV	$\Delta E(S_1 \rightarrow CT)$ / eV	Konfiguration
[-110]:[001]	Acceptor	1.54	-0.51	2A
[-110]:[001]	Donor	1.95	-0.10	2D
[01-1]:[001]	Acceptor	1.35	-0.70	1A
[01-1]:[001]	Donor	1.61	-0.45	1D

Tabelle 6.1: Energie des CT-Zustands verschiedener bimolekularer Grenzflächenkonfigurationen der planaren ID583/C₆₀-Solarzelle. $\Delta G_{S_1 \rightarrow CT}$ entspricht dem Energieunterschied zwischen dem S₁-Zustand des Donors und der Energie des CT-Zustands. Die Tabelle wurde Ref. 60 entnommen.

führt.²⁶¹ Das Vorhandensein eines permanenten Dipols sowie dessen Zunahme im angeregten Zustand legen nahe, dass die relative Orientierung der Moleküle nahe bei oder direkt an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche einen starken Einfluss auf die Stabilisierung und Dissoziation des Elektronen-Loch-Paares an der Grenzfläche haben sollte.¹²⁷

6.5.1 Analyse der Elektronendichte von ID583

Abb. 6.4c zeigt das elektrostatische Potenzial des ID583-Moleküls berechnet auf der Van-der-Waals-Oberfläche des Moleküls. Das Potenzial ist konsistent mit den unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften des *push-pull*-Chromophors: Durch die elektronegativen Carbonyl- und Cyanogruppen des Indans wird die Elektronendichte in diesem Teil des Moleküls erhöht, so dass das elektrostatische Potenzial in der Nähe der Carbonyl- und Cyanogruppen ein negatives Vorzeichen trägt. Vergleicht man die H-Atome des aromatischen Sechsrings von Indolin- und Indangruppe, so ist das Potenzial der H-Atome in der Indan-Funktionalität ebenfalls auf Grund der erhöhten Elektronendichte weniger positiv als in der Indolin-Funktionalität. Umgekehrt ist das Potenzial der Indolin-Funktionalität ausschließlich positiv. Somit wird eine negative Ladung in der Nähe der Indolin-Funktionalität stabilisiert, während sie in der Nähe der Indan-Funktionalität eine Destabilisierung erfährt.

Die Analyse der Spindichte des ID583-Radikalkations zeigt zudem, dass das Loch zu 80 % auf den in Abb. 6.2b rot gekennzeichneten C- und N-Atomen lokalisiert ist. Somit liegt der Schwerpunkt der Elektronendichte des Radikalkations nahe beim Schwerpunkt des Moleküls, so dass die Inversion des ID583-Moleküls an der C₆₀-Oberfläche (Exposition von Donor- oder Akzeptorfunktionalität) keinen Einfluss auf die Coulomb-Stabilisierung zwischen dem Elektron auf C₆₀ und dem Loch auf ID583 haben kann.

6.5.2 Stabilisierung des CT-Excitons in Abhängigkeit von der Grenzflächenmorphologie

Tabelle 6.1 zeigt die energetische Lage des CT-Excitons E(CT) relativ zum nicht-ladungstrennten Grundzustand in vier verschiedenen ID583/C₆₀-Orientierungen (verkippt und aufrecht stehend – jeweils Konfiguration D und A). Das CT-Exciton liegt zwischen 1.35 und 1.95 eV über dem entsprechenden Grundzustand. Die energetische Lage im Vergleich zu den Transportzuständen von Donor (ID583) und Akzeptor (C₆₀) ist in Abbildung 6.4a dargestellt. Hier ist die Energie des CT-Excitons relativ zum HOMO von ID583, welches als Nullniveau gewählt wurde, angegeben. Erwartungsgemäß ist E(CT) sowohl von der Grenzflächenmorphologie (verkippt oder aufrecht stehend) als auch von der Orientierung von ID583 (Exposition der Indolin- oder Indan-Gruppe) abhängig. Unabhängig von der Grenzflächenmorphologie liegt der CT-Zustand energetisch niedriger wenn die

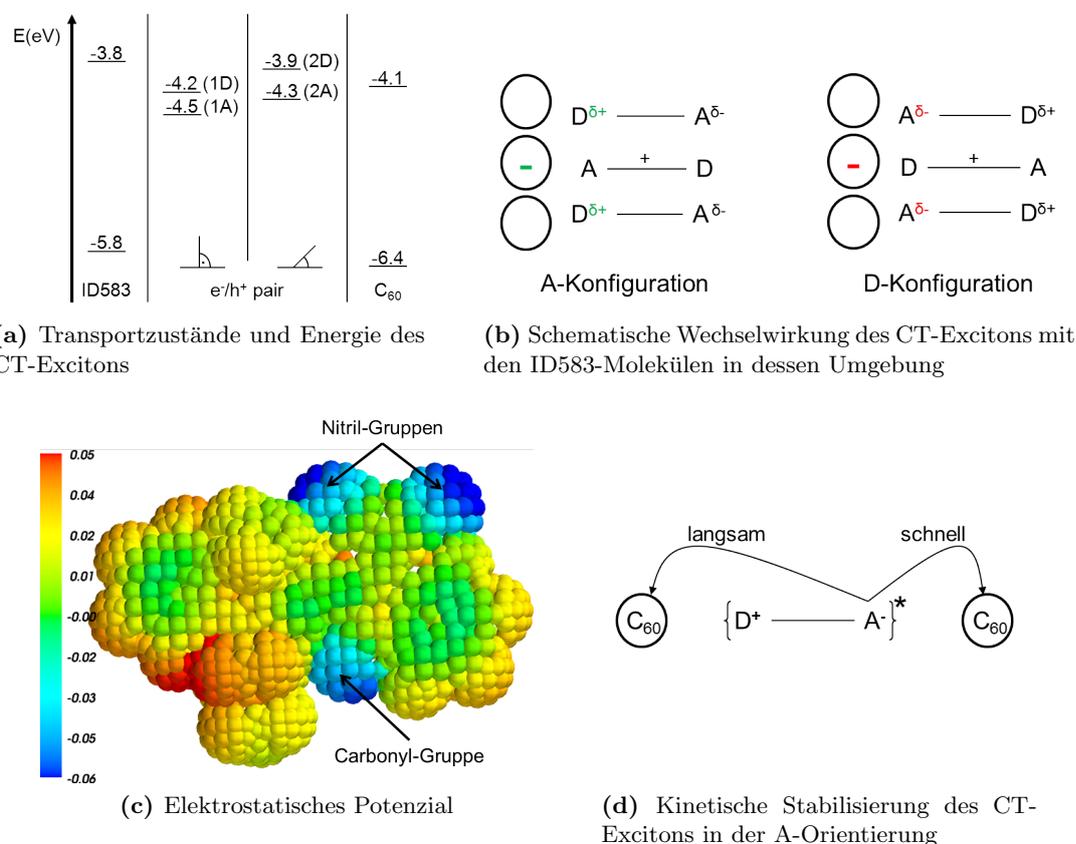


Abbildung 6.4: a) Schema der Transportzustände der ID583- (erste Spalte) und C_{60} -Moleküle (letzte Spalte) und Energielevel der verschiedenen Elektronen/Loch-Paare an der senkrechten (zweite Spalte) und verkippten (dritte Spalte) Grenzfläche. D bezeichnet die Orientierung des Donor-Moleküls, in der die Donorgruppe von ID583 mit der C_{60} -Oberfläche kontaktiert ist. In der A-Konfiguration ist die Akzeptorgruppe in Kontakt mit der C_{60} -Oberfläche. Die Energiezustände der Elektronen/Loch-Paare entsprechen der Summe der HOMO-Energie von ID583 und der Anregungsenergie des CT-Zustands (s. Tab. 6.4a). Abbildung a) wurde Ref. 60 entnommen.

b) Durch die Inversionssymmetrie des Einkristalls sind die ID583-Moleküle antiparallel ausgerichtet. In der A Konfiguration wird die negative Ladung des CT-Excitons durch die attraktive Coulomb-Wechselwirkung mit der partiell positiv geladene Indolin-Funktionalität (grün) stabilisiert. Im Gegensatz dazu führt die Abstoßung (rot) zwischen Elektron und der partiell negativ geladenen Indan-Gruppe zu einer Destabilisierung des CT-Excitons. Die positive Ladung des Radikalkations ist in der Mitte des Moleküls lokalisiert, so dass die Änderung der Konformation keine Auswirkung auf die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Loch und Elektron hat.

c) Elektrostatisches Potenzial des ID583-Moleküls berechnet auf der molekularen Van-der-Waals-Oberfläche (B3-LYP/6-31G*).

d) Kinetischer Effekt der Ladungsverteilung des ID583-Moleküls im S_1 -Zustand: Im intramolekularen CT-Übergang des *push-pull*-Chromophors wird die Ladung von der Donorzur Akzeptorfunktionalität übertragen. Der intermolekulare Ladungsübertritt vom ID583 zum C_{60} ist dann kinetisch begünstigt, wenn das C_{60} -Molekül in der Nähe des Akzeptors zu liegen kommt.

Indan-Akzeptor-Gruppe des Farbstoffs mit der C_{60} -Oberfläche kontaktiert ist. Für 1A (2A) beträgt der energetische Unterschied -0.26 (-0.41) eV. Es muss beachtet werden, dass die positive Ladung im Radikalkation im Schwerpunkt des ID583-Moleküls liegt, so dass die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch sich in der D- und A-Konfiguration nicht unterscheidet. Vielmehr kann die unterschiedliche Energie des CT-Excitons durch die Orientierung der *Nachbarmoleküle* erklärt werden: Auf Grund der Inversionssymmetrie des Einkristalls sind die benachbarten ID583-Moleküle von 1A und 2A so orientiert, dass deren Indolin-Gruppe mit der C_{60} -Oberfläche kontaktiert ist (s. Abb. 6.4b). Durch das positive Potenzial der Indolin-Gruppe wird das C_{60} -Radikalanion stabilisiert. Die Indan-Funktionalität mit negativem Potenzial zeigt von der Oberfläche weg. Somit kann die positive und negative Ladung des Elektronen-Loch-Paares optimal durch die Coulomb-Wechselwirkung mit den benachbarten ID583-Molekülen stabilisiert werden. Im Gegensatz dazu stoßen sich das Elektron auf C_{60} und die Indan-Funktionalitäten der Nachbarmoleküle in der D-Konfiguration ab, so dass das CT-Exciton destabilisiert wird.

6.5.3 Kinetischer Effekt der Ausrichtung der ID583-Moleküle auf die Bildung des CT-Excitons

Neben der thermodynamischen Stabilisierung des CT-Excitons durch die benachbarten ID583- und C_{60} -Moleküle wird die Geschwindigkeit des Ladungstransfers von der Position des Übergangszustands auf der Reaktionskoordinate (früh oder spät) beeinflusst. Gemäß des Hammond-Postulats wird bei einer zweistufigen Reaktion am schnellsten dasjenige Produkt gebildet, welches aus der stabilsten Zwischenstufe hervorgeht.²⁶² Interpretiert man die CT-Reaktion als zweistufigen Prozess (1. Anregung des Donors und 2. Übertragung des Elektrons zum Akzeptor), so bildet sich das CT-Exciton am schnellsten wenn der S_1 -Zustand des ID583-Moleküls an der Grenzfläche am besten stabilisiert ist. Das Übergangsdipolmoment des $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs in ID583 zeigt entlang der Donor-Akzeptor-Verbindungsachse – also von der elektronenarmen Indolin- zur elektronenreichen Indan-Funktionalität. Wegen der hohen Elektronenaffinität von C_{60} wird der intramolekulare CT-Zustand des Merocyanins stabilisiert wenn die Indanfunktionalität zum C_{60} zeigt, so dass Konfiguration A am schnellsten gebildet werden sollte. Weiterhin zeigt das Übergangsdipolmoment des CT-Übergangs vom ID583- zum C_{60} -Molekül. Somit sind beide Übergangsdipolmomente in der A-Konfiguration parallel ausgerichtet, während sie in der D-Konfiguration in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Die parallele Ausrichtung bewirkt, dass der CT-Zustand in der A-Konfiguration bereits durch den intramolekularen Ladungstransfer im ID583-Molekül vorgeformt ist. Dies ist in Abb. 6.4d dargestellt. Befindet sich das C_{60} -Molekül auf der rechten Seite des ID583-Moleküls, so kann der intermolekulare Ladungstransfer durch eine geringere Umverteilung der Elektronendichte der Zwischenstufe erreicht werden, was den Ladungstransfer beschleunigt. Befindet sich das C_{60} -Molekül auf der linken Seite des Donors, so muss sich die Elektronendichte des S_1 -Zustands vor dem Ladungstransfer reorganisieren, was eine geringere Ladungstransfergeschwindigkeit zur Folge hat. Somit ist die Bildung des CT-Excitons in der A-Konfiguration sowohl thermodynamisch als auch kinetisch begünstigt.

6.5.4 Ratenabschätzung des Ladungstransfers vom Donor zum Akzeptor

Im vorigen Abschnitt wurden die Rate der Bildung des CT-Zustands qualitativ auf Basis des Hammond-Postulats abgeschätzt. Für eine quantitative Betrachtung kann die Ladungstransferrate auf Basis der Marcus-Theorie (s. Gl. 2.26 auf S. 18) berechnet werden.^{263,264}



Abbildung 6.5: Ratenabschätzung des Ladungstransfers vom Donor zum Akzeptor: Für 1D und 2A ist $\Delta E \sim -\lambda$, so dass sich hier die höchsten Ladungstransferraten ergeben. Aus energetischen Gründen erfolgt anschließend ein Ladungstransfer von 1D nach 1A in der aufrechten Konformation.

Die Triebkraft der Reaktion $S_1(\text{ID583}) \rightarrow \text{CT}$ (s. Tab. 6.1) ist definiert als die Energiedifferenz zwischen der optischen Lücke von ID583 E_{opt} und der Energie des CT-Zustands:

$$\Delta E(S_1 \rightarrow \text{CT}) = E_{\text{opt}} - E_{\text{CT}} \quad (6.1)$$

$\Delta E(S_1 \rightarrow \text{CT})$ ist in allen vier Fällen negativ (-0.10 bis -0.70 eV, Tab. 6.1). Die maximale Transferrate ergibt sich genau dann, wenn die Triebkraft $\Delta E(S_1 \rightarrow \text{CT})$ gleich der negativen Reorganisationsenergie λ des Systems ist. Obwohl die freie Energie ΔG in die Marcus-Gleichung eingeht, kann diese in erster Näherung durch ΔE ersetzt werden, da erstere im Festkörper von ΔE dominiert ist.⁷⁴ Mit einem Transferintegralⁱ von 20 meV, $\lambda = 0.4 \text{ eV}^{112}$ und den in Tab. 6.1 aufgeführten Energien erhält man $8 \cdot 10^{12}$ Hz (2A), $1 \cdot 10^{12}$ Hz (2D), $1 \cdot 10^{12}$ Hz (1A) und $1 \cdot 10^{13}$ Hz (1D) als Raten für den Ladungstransfer. Auf Grund der Tatsache, dass die Reaktionsenergie im Falle von 2A und 1D ungefähr gleich $-\lambda$ ist, ergeben sich für diese beiden Konfigurationen die größten CT-Raten. Während 2A dem CT-Exciton niedrigerer Energie an der verkippten Grenzfläche entspricht, ist 1D das weniger stabilisierte CT-Exciton an der senkrechten Grenzfläche (s. Abb. 6.4a). Somit ist davon auszugehen, dass das Elektron-Loch-Paar in der verkippten Morphologie auf 2A verbleibt, während es in der senkrechten Morphologie zum benachbarten Farbstoffmolekül wandert, so dass 1A gebildet wird. (s. Abb. 6.5) Die Energiedifferenz von 0.26 eV zwischen 1D und 1A bewirkt, dass das Loch sehr langsam zum benachbarten ID583-Molekül zurückspringt. Vergleicht man die Ergebnisse der Raten-Abschätzung mit den Ergebnissen des vorhergehenden Abschnitts, so fällt auf, dass in beiden Abschätzungen der gleiche Endzustand (CT-Exciton in der A Konfiguration) erreicht wird. Jedoch sagt die qualitative Hammond-Theorie voraus, dass A direkt gebildet wird, während im Rahmen der quantitativen Marcus-Theorie A aus D hervorgeht, da die Ladungsübertragung in der D-Konfiguration schneller erfolgt.

6.5.5 Ratenabschätzung des Ladungstransfers des Elektrons vom CT-Exciton in den C_{60} -Festkörper

Die Rate, mit der ein Elektron von der Grenzfläche in den C_{60} -Festkörper migriert, kann ebenfalls durch die Marcus-Theorie berechnet werden: ΔE ergibt sich aus dem Energieunterschied zwischen dem CT-Zustand in der entsprechenden Konfiguration und dem Trans-

ⁱAuf die exakte Berechnung der Transferintegrale wurde verzichtet, da die Relaxation der Moleküle an der Grenzfläche vernachlässigt wurde. In Kap. 7 konnte gezeigt werden, dass die T_6 -Donor-Moleküle teilweise in die C_{60} -Oberfläche eindringen. Dieser Freiheitsgrad wurde hier vernachlässigt, so dass davon ausgegangen werden kann, dass der Abstand zwischen den einzelnen Donor- und Akzeptor-Molekülen überschätzt wurde. Da die Wellenfunktion exponentiell abfällt, hat dies einen starken Einfluss auf die Höhe der Transferintegrale. Im Gegensatz dazu dominiert die Coulomb-Wechselwirkung die Energie des CT-Excitons, so dass die Überschätzung des Abstands einen wesentlich geringeren Einfluss auf dessen Stabilisierung hat.

portlevel (LUMO) von C_{60} (s. Abb. 6.4a). Er beträgt 0.16 (0.35) eV für 2A (1A). Mit einer Reorganisationsenergie $\lambda = 0.4$ eV und einem Transferintegral von 25 meV (s. Kap. 4) erhält man für 1A eine Transferrate von $2 \cdot 10^7$ Hz und für 2A eine Transferrate von $8 \cdot 10^9$ Hz. Die um den Faktor 200 größere Transferrate für 2A zeigt, dass es sich bei 1A um einen energetisch tiefliegenden Fallenzustand handelt, aus dem das Elektron nur sehr langsam entkommen kann. Auf Grund der geringeren energetischen Stabilisierung des CT-Excitons bei 2A kann das Elektron die verkippte Grenzfläche schneller verlassen, was die Wahrscheinlichkeit der Excitonenrekombination verringert. Dies wurde auch im Rahmen von 1D-Simulationen als Ursache für den geringeren Füllfaktor identifiziert.⁶⁰

6.6 Diskussion

Es wurden QM/MM^(l)-Rechnungen mit polarisierbarer MM-Umgebung für zwei verschiedene ID583- C_{60} -Grenzflächenmorphologien durchgeführt. Diese unterschieden sich in der Verkipfung der ID583-Moleküle auf der C_{60} -Oberfläche. Auf Grund der antiparallelen Anordnung der ID583-Moleküle in der Elementarzelle des Einkristalls sind jeweils abwechselnd die elektronenarme Indolin-Donor-Funktionalität und die elektronenreiche Indan-Akzeptor-Funktionalität auf die C_{60} -Oberfläche ausgerichtet. Es kann auf Grund der starken elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den beiden entgegengesetzt geladenen Molekülhälften erwartet werden, dass dieses Strukturmotiv ebenfalls an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche auftritt. Gelangt ein auf einem Farbstoffmolekül erzeugtes Exciton zur Donor-Akzeptor-Grenzfläche, so kann die Übertragung des Elektrons vom ID583 zum C_{60} aus zwei verschiedenen Konfigurationen (A und D) erfolgen. Unabhängig von der Grenzflächenmorphologie bildet sich das stabilste CT-Exciton, wenn die Übertragung des Elektrons vom ID583- zum C_{60} -Molekül aus der Anordnung erfolgt, in der die elektronenarme Indolin-Donor-Funktionalität zur C_{60} -Oberfläche zeigt. Die Bildung des CT-Excitons in der A-Konfiguration ist thermodynamisch und kinetisch bevorzugt und es kann davon ausgegangen werden, dass die Dissoziation des CT-Excitons in freie Ladungsträger primär aus dieser Konfiguration erfolgt. Dies wurde auch für Merocyanin- TiO_2 -Farbstoffsolarzellen gefunden, für die gezeigt werden konnte, dass sich die Effizienz der Elektroneninjektion verbessert, wenn der elektronenreiche Teil des *push-pull*-Chromophors (z.B. Cyano-Gruppen) in der Nähe der TiO_2 -Oberfläche zu liegen kommt.²⁶⁵⁻²⁶⁷

Die Dissoziationsrate des CT-Excitons wurde mittels der Marcus-Theorie abgeschätzt. Auf Grund der größeren thermodynamischen Stabilität des CT-Excitons an der aufrechten Grenzfläche erfolgt die Migration des Elektrons von der Donor-Akzeptor-Grenzfläche in den C_{60} -Festkörper mit geringerer Geschwindigkeit als in der verkippten Morphologie. Dies ist im Einklang mit einem analytischen eindimensionalen Modell zur Excitonendissoziation, mit dessen Hilfe gezeigt werden konnte, dass der geringe Füllfaktor durch die hohe Excitonenrekombinationsrate bedingt ist.⁶⁰

Es muss jedoch beachtet werden, dass die das Elektronentransportniveau von C_{60} an der Grenzfläche und im Festkörper wegen der unterschiedlichen Umgebung der C_{60} -Moleküle unterscheiden.^{127,178} Weiterhin sollte der Übergang vom Grenzflächen- zum Festkörperriveau nicht wie hier angenommen schlagartig, sondern sukzessive erfolgen. Für die planare und aufrechte Pentacen- C_{60} -Grenzfläche konnte gezeigt werden, dass die Bandverbiegung im C_{60} auf die ersten vier Moleküllagen an der Grenzfläche limitiert ist, so dass das Elektron innerhalb der ersten vier Lagen vom Grenzflächen- auf das Festkörperriveau gelangen muss.¹⁷⁸ Da das Elektron an der aufrechten Grenzfläche von einem energetisch tiefer liegenden Niveau startet als an der verkippten Grenzfläche, ist bei gleicher Zahl der zum Erreichen des Festkörperriveaus benötigten Schritte die Sprunghöhe jedes einzelnen

Sprungs höher, was insgesamt zu kleineren Hüpfraten führt, so dass die Dissoziation des CT-Excitons weniger effizient ist.

Unabhängig davon, ob das Elektron das C_{60} -Transportniveau in einem oder mehreren Schritten erreicht, gilt, dass eine hohe Stabilisierung des CT-Excitons nicht zwangsläufig zu einer effizienten Dissoziation des CT-Excitons führt. Vielmehr muss die energetische Lage des CT-Excitons bezüglich der am Transport beteiligten Energieniveaus berücksichtigt werden, um Aussagen über die Wahrscheinlichkeit zu machen, mit der das CT-Exciton dissoziiert.

Schließlich konnte am Vergleich zwischen Hammond- und Marcus-Theorie gezeigt werden, dass allein die Analyse thermodynamischer Daten nicht zu einem vollständigen Bild der an der Dissoziation des CT-Excitons beteiligten Prozesse liefert. Erst die Berücksichtigung der Kinetik der Einzelprozesse lieferte ein detailliertes Bild der Dissoziation des CT-Excitons an der ID583- C_{60} -Grenzfläche.

6.7 Zusammenfassung

Es wurde die Energetik und Kinetik verschiedener CT-Excitonen an der planaren ID583- C_{60} -Grenzfläche an Hand von QM/MM-Rechnungen mit verschiedenen MM-Umgebungen untersucht. Hierbei wurde die unterschiedliche Ladungsverteilung im Grund- sowie im CT-Zustand und die damit verbundene elektronische Polarisierung der Nachbarmoleküle berücksichtigt. Die durch die Verkippung der Moleküle an der Grenzfläche ausgelöste Erhöhung des Füllfaktors konnte auf eine höhere Exitonendissoziationswahrscheinlichkeit zurückgeführt werden. Letztere resultierte aus der Destabilisierung des CT-Excitons durch die Verkippung der ID583-Moleküle an der Grenzfläche und dem damit verbundenen geringeren Energieunterschied zwischen CT-Exciton und Elektronentransportniveau von C_{60} . Weiterhin konnte gezeigt werden, dass *push-pull*-Chromophore eine gute Exitonendissoziation ermöglichen, wenn deren elektronenreiche Akzeptorfunktionalität in Richtung der Akzeptormoleküle der Grenzfläche ausgerichtet ist, da in dieser Konformation der intermolekulare CT-Zustand bereits durch die Ladungsverteilung im intramolekularen CT-Zustand des *push-pull*-Chromophors partiell realisiert wird.

7 Orientierung von T_6 an der amorphen T_6 - C_{60} -Grenzfläche: Einfluss von Ladungstransfer und Polarisierungseffekten auf die Verschiebung des Vakuumniveaus

7.1 Einleitung

In diesem Kapitel sollen die Eigenschaften der Sexithiophen- C_{60} -Grenzfläche untersucht werden. Sexithiophen (T_6 , s. Abb. 7.1) ist ein Oligothiophen bestehend aus sechs Thiophenringen. Oligo- und Polythiophene werden in organischen Solarzellen als Elektronendonatoren^{268,269} in Kombination mit C_{60} (oder Derivaten) als Akzeptormolekül verwendet. Weiterhin kommt T_6 auf Grund seiner hohen Lochbeweglichkeit (0.03 - $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) in Feldeffekttransistoren zum Einsatz.^{270,271} Trotz intensiver Untersuchungen zur Morphologie von T_6 auf verschiedenen Oberflächen²⁷¹⁻²⁷⁶ ist der Zusammenhang zwischen dem an der C_{60} - T_6 -Grenzfläche beobachteten VLS und der Grenzflächenmorphologie bisher nicht aufgeklärt.^{244,277} Deshalb soll in diesem Kapitel ein Zusammenhang zwischen der Orientierung der T_6 -Moleküle an der amorphen Grenzfläche und dem VLS sowie dessen Ursache hergestellt werden. Es werden zwei verschiedene Grenzflächenmorphologien untersucht werden, welche mit Hilfe von MD-Simulationen erzeugt wurden, und deren Oberflächendipole im Rahmen von QM/MM-Simulationen werden.ⁱ Die beiden Strukturen unterscheiden sich bezüglich der Orientierung von T_6 auf der C_{60} -Oberfläche (stehend oder liegend). Da es sich um amorphe Strukturen handelt, wird besonders auf die Verteilung der einzelnen Größen (Dipolmoment, Ladungstransfer und CT-Energie) eingegangen werden.

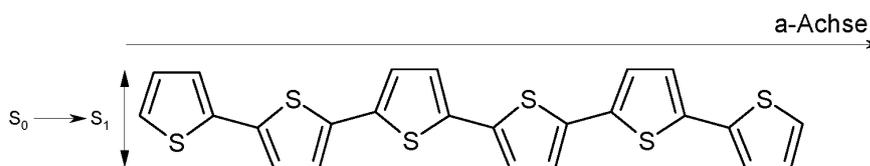


Abbildung 7.1: α -Sexithiophen (T_6) mit Definition der a-Achse. Die Größe des Moleküls entlang der langen (kurzen) Achse beträgt ca. 2.5 (0.5) nm. $S_0 \rightarrow S_1$ bezeichnet die Ausrichtung des Übergangsdipolmoments des entsprechenden elektronischen Übergangs.

7.2 Literaturübersicht

7.2.1 Morphologien von T_6

T_6 -Einkristall T_6 kristallisiert bei Raumtemperatur in einer monoklinen Kristallstruktur mit vier Molekülen (Raumgruppe $P2_1/a$) pro Elementarzelle.^{271–273} Die Abmessungen der Elementarzelle betragen jeweils 45.38, 7.86 und 6.03 Å entlang der a-, b- und c- Achse. Die lange Achse des T_6 -Moleküls ist um 23.5° gegen die a-Achse der Einheitszelle gekippt. Die Thiophenringe des planaren T_6 sind jeweils um 180° gegeneinander verdreht, so dass die einzelnen Ringe *trans* zueinander stehen (Abb. 7.1). Die all-*trans*-Konformation stellt die energetisch günstigste Konformation des Moleküls dar. In der Elementarzelle sind die einzelnen Moleküle so orientiert, dass die (partiell positiv geladenen) H-Atome auf die π -Systeme der benachbarten Thiophenringe zeigen (sog. *heringbone* Packungsmuster).

T_6 auf verschiedenen Oberflächen Scheidet man T_6 bei oder oberhalb der Raumtemperatur (110°C) auf einem inerten SiO_2 -Substrat ab, so ist die Struktur der entstehenden Kristallite identisch mit der oben beschriebenen Kristallstruktur.²⁷⁵ Die entstehenden Kristallite sind so orientiert, dass die a-Achse parallel zur Oberflächennormalen des Substrats zu liegen kommt, so dass die T_6 -Moleküle aufrecht auf der Substratoberfläche stehen.^{274,275} Interessanterweise zeigte die Untersuchung des Wachstumsmechanismus mittels AFM, dass die Moleküle in einer Submonolage zunächst flach auf der Substratoberfläche liegen. Erhöht man die Zahl der Moleküle auf der Oberfläche, so richten sich die (schwach adsorbierten) Moleküle auf und es bildet sich ein Film, indem alle Moleküle aufrecht auf der Substratoberfläche stehen.²⁷⁸ Dies deutet auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen den T_6 -Molekülen als zwischen T_6 und C_{60} hin.

Im Gegensatz zur aufrechten Orientierung auf inerten Substraten liegen Oligothiophene im Allgemeinen flach auf einer Edelmetalloberfläche (z.B. Ag oder Au), da eine starke Wechselwirkung zwischen der Elektronendichte des Metalls und den π -Elektronen der Thiophene vorliegt.²⁷¹ Diese Orientierung wurde auch für andere Substrate (Indium-Zinn-Oxid [ITO] und Polyvinylpyrrolidon [PPV]) gefunden.^{275,276} Weiterhin kann die Oberfläche des Substrats so chemisch behandelt werden, dass die Bevorzugung der aufrechten Orientierung aufgehoben wird: Behandelt man ein SiO_2 -Substrat mit UV/Ozon oder Hexamethyl-Disiloxan und scheidet anschließend T_6 durch Vakuumdeposition ab, so liegen die T_6 -Moleküle flach auf der Substratoberfläche. Schließlich konnte am Beispiel von Octathiophen auf ITO gezeigt werden, dass die am Anfang aufrecht auf dem Substrat stehenden Moleküle durch Walzen mit einer silikonbeschichteten Rolle in die liegende Orientierung überführt werden können.

7.2.2 Morphologie und elektronische Eigenschaften der T_6/C_{60} -Grenzfläche

Der Wachstumsmechanismus von C_{60} auf einer T_6 -Oberfläche mit horizontal orientierten T_6 -Molekülen und die elektronischen Eigenschaften der planaren Grenzfläche wurden von Wang *et al.*²⁴⁴ untersucht. Hierzu wurde mittels Vakuumdeposition eine Monolage T_6 auf ein Graphit-Substrat (HOPG) aufgebracht. Durch in-situ STM-Untersuchungenⁱ bei 77 K konnte nachgewiesen werden, dass die T_6 -Moleküle flach auf dem HOPG-Substrat liegen. Dies wurde durch die starke π - π -Wechselwirkung zwischen den Thiophen- und Graphitringen erklärt.^{279,280} Anschließend wurde C_{60} bei Raumtemperatur aus der Gasphase auf

ⁱDie MD-Simulationen wurden von Gabriele D'Avino, Lucca Muccioli und Claudio Zannoni von der Universität Bologna, Italien durchgeführt und mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

ⁱ *Scanning Tunneling Microscopy* = Rastertunnelmikroskopie

dem Substrat abgeschieden. Durch die STM-Analyse der Submonolage konnten die bevorzugten Adsorptionsstellen von C_{60} identifiziert werden: Diese liegen so, dass die Projektion des Massenschwerpunkts von C_{60} auf die T_6 -Oberfläche zwischen zwei T_6 -Molekülen liegt. Dadurch wird der Abstand zwischen den beiden Spezies verringert, da die C_{60} -Moleküle teilweise in die T_6 -Oberfläche eindringen können. Weiterhin wurde der Ladungstransfer mittels Synchrotron-Photoelektronenspektroskopie untersucht: Nach der Deposition von 3 nm C_{60} auf die T_6 /HOPG-Oberfläche beträgt die Verschiebung des Vakuum-Levels (VLS) 0.08 ± 0.02 eV. Da keine Veränderung der HOMO-Signale von C_{60} und T_6 in UPS- sowie der C(1s)- und S(2p)-Signale in XPS-Messungen festzustellen war, wurde der beobachtete VLS nicht durch Ladungstransfer sondern durch elektronische Polarisierungseffekte erklärt.²⁴⁴ In einer weiteren Studie wurde ein VLS von 0.6 eV gefunden.²⁷⁷ Als Substrat diente in diesem Fall Gold, auf das zuerst T_6 und dann C_{60} bzw. zuerst C_{60} und anschließend T_6 aufgebracht wurde: Scheidet man T_6 auf einem C_{60} (30 nm)/Au-Substrat ab, so werden die beiden höchsten besetzten elektronischen Zustände von C_{60} in Richtung niedriger Bindungsenergie verschoben. Dies gilt auch für die umgekehrte Depositionsreihenfolge (C_{60} auf T_6 (4.2 nm)/Au). Gleichzeitig nimmt die Bindungsenergie der Elektronen im HOMO $_{T_6}$ zu. Die Reihenfolge der Deposition hatte keinen Einfluss auf den VLS. Die Verschiebung der Orbitale und die Richtung des VLS sind konsistent mit der positiven (negativen) Polarisierung von T_6 (C_{60}) und wurde als Ladungstransfer vom T_6 zum C_{60} interpretiert.

7.2.3 Optische Eigenschaften von T_6

Die optischen Eigenschaften von T_6 wurden in der Gasphase, im Einkristall und dünnen Filmen, in Lösung (Dioxan) und theoretisch untersucht:^{273,281–283} Die S_1 -Anregungsenergie beträgt im Einkristall und im dünnen Film 2.27 eV (547 nm)²⁸¹ bzw. in der Gasphase 2.76 eV (450 nm).²⁸² In Dioxan erhöht sich die Anregungsenergie auf 2.87 eV, da die mittels σ -Bindungen verbundenen Thiophen-Ringe freier rotierbar sind als im Festkörper, was zu einer Blauverschiebung durch die Verringerung der effektiven Konjugationslänge führt.^{273,284,285} Auf DFT-MRCI-Niveau wurde eine adiabatische S_1 -Anregungsenergie von 2.19 eV erhalten.²⁸²

Das Übergangsdipolmoment des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs ist entlang der *kurzen* (s. Abb. 7.1), alle weiteren Anregungen (> 300 nm) sind entlang der langen Molekülachse des T_6 -Moleküls ausgerichtet.²⁸¹ Damit ist die Effizienz der optischen Anregung abhängig vom Winkel, in dem die einfallende Strahlung auf das T_6 -Molekül trifft.²⁸⁶ Setzt man T_6 als Farbstoffmolekül in einer OPV-Zelle ein, so ist (unter der Voraussetzung, dass alle Moleküle gleich oder zumindest ähnlich orientiert sind) der maximale Photostrom abhängig von der Richtung, in der das einfallende Licht die T_6 -Schicht trifft: Im Falle aufrecht stehender T_6 -Moleküle sollte der maximale Photostrom kleiner sein als im Falle liegender T_6 -Moleküle. Dies konnte am Beispiel von Octathiophen, welches sich optisch ähnlich wie T_6 verhält, demonstriert werden.²⁸⁶ Die nach der Deposition auf ITO aufrecht stehenden T_8 -Moleküle wurden mit Hilfe einer teflonbeschichteten Rolle „ausgerollt“, so dass sie flach auf dem ITO-Substrat zu liegen kamen. Die Veränderung der Morphologie war mit dem bloßen Auge sichtbar: Die vorher durchsichtige Schicht nahm nach dem Ausrollen eine orange-rote Farbe an, was auf eine wesentlich höhere Absorption der Moleküle hindeutete. Wie erwartet lieferte die auf diese Weise mechanisch bearbeitete OPV-Zelle einen um Faktor zehn höheren Photostrom.

7 T_6 - C_{60} : Einfluss der T_6 -Orientierung auf den Grenzflächendipol

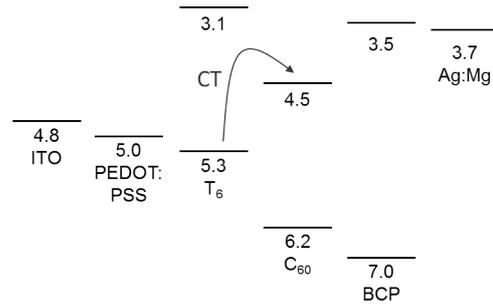


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung der Energieniveaus (in eV) der in Ref. 268 verwendeten T_6 - C_{60} -PHJ-Solarzellen. CT bezeichnet den Ladungstransfer vom T_6 - zum C_{60} -Molekül. Alle Werte wurden Ref. 268 und den dort zitierten Referenzen entnommen.

7.2.4 Photovoltaische Zellen aus T_6 und C_{60}

Die Ladungsträgermobilität in OPV-Zellen ist ein wichtiger Parameter, der unter anderem einen hohen Einfluss auf die Effizienz hat, mit der die gebildeten Ladungsträger aus dem Bauteil extrahiert werden können. Die Mobilität von C_{60} beträgt bis zu $0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.²⁸⁷ Um eine balancierte Ladungsträgerbeweglichkeit zu erhalten, sollte ein organischer p-Halbleiter mit einer vergleichbaren Lochbeweglichkeit verwendet werden. Die Lochbeweglichkeit von Oligothiophenen liegt im Bereich von $0.03\text{-}0.075 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Einkristall) bzw. $0.01\text{-}1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Feldeffekttransistoren), so dass diese Molekülklasse prinzipiell zur Kombination mit C_{60} in OPV-Bauteilen geeignet ist.^{270,271} Daneben lassen sich beispielsweise Mobilität, Energieniveaus und Packung im Festkörper durch Substitution der H-Atome mittels anderer funktioneller Gruppen beeinflussen.^{268,270,286,288-291}

Abb. 7.2 zeigt den schematischen Aufbau und die Energieniveaus der von Sakai *et al.*²⁶⁸ hergestellten T_6 - C_{60} -Solarzellen. Es wurden sowohl planare (PHJ) als auch *bulk heterojunction* (BHJ) Zellen hergestellt und miteinander verglichen. Basierend auf dem Energieniveauschema fungiert T_6 (C_{60}) als p-(n)-Halbleiter. CT bezeichnet den Ladungstransfer, bei dem ein Elektron vom Donor T_6 zum Akzeptor C_{60} übertragen wird. Die Energiedifferenz zwischen beiden Niveaus entspricht der maximal möglichen offenen Klemmspannung $V_{\text{OC}}^{\text{max}} = 0.8 \text{ V}$. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Energieniveaus der Moleküle in *unabhängigen* Messungen ermittelt wurden, so dass die entsprechenden Niveaus an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche von den in Abb. 7.2 dargestellten Werten abweichen können. Somit liefert das aus UPS- und optischen Messungen gewonnene Energiediagramm nur einen ersten Hinweis auf die maximal erreichbare vom System erzeugte Spannung und der wirklich erreichte Wert ist unter anderem abhängig von der (Grenzflächen)morphologie und der Kontaktierung der einzelnen Schichten.^{80,83,87,196}

T_6 - C_{60} -OPV-Zelle in der planaren Konfiguration Der schematische Aufbau der planaren Solarzelle ist in Abb. 7.2 dargestellt. Es wurde die Abhängigkeit der OPV-Kenngrößen (V_{OC} , J_{SC} , Füllfaktor und Effizienz) von der Gesamtschichtdicke (50-200 nm; identische Dicke der T_6 - und C_{60} -Schichten) untersucht.²⁶⁸ Die besten Werte wurden dabei bei Schichtdicken zwischen 50 und 150 nm gemessen: $V_{\text{OC}}=0.35 \text{ V}$, $J_{\text{SC}}=3.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$, Füllfaktor=0.55 mit einer Effizienz von 0.75 % bei einer Schichtdicke von 50 nm.

T_6 - C_{60} -OPV-Zelle in der BHJ Konfiguration Die Untersuchung des Wachstums von T_6 und C_{60} auf einem Glasträger zeigte, dass die T_6 -Moleküle aufrecht auf der Substratoberfläche standen; für C_{60} konnte lediglich ein amorphes Wachstum beobachtet werden. Die

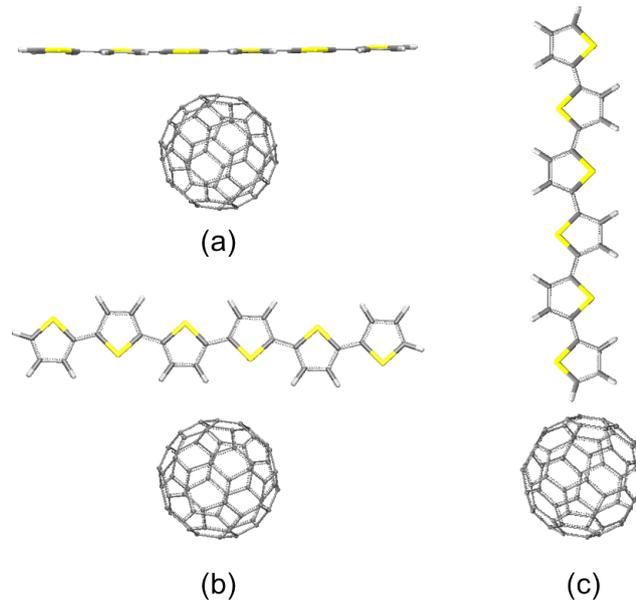


Abbildung 7.3: Dimer-Modellkomplexe zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen C_{60} und T_6 : a) planar-liegend, b) planar-stehend, c) stehend

hohe Tendenz der T_6 -Moleküle zur Kristallisation führte dazu, dass sich beide Materialien in der durch Koverdampfung hergestellten BHJ-Solarzelle ($T_6:C_{60}=1:1$) schlecht mischten. Dies äußerte sich auch in den schlechten OPV-Kenngrößen der Zelle: $V_{OC}=0.4\text{ V}$, $J_{SC}=2.8\text{ mA/cm}^2$, Füllfaktor=0.46 mit einer Effizienz von 0.52 % bei einer Schichtdicke von 50 nm. Um die Kristallisation von T_6 zu unterdrücken, wurde der Anteil von C_{60} auf 5:1 erhöht. Dies führte zu einer signifikanten Verbesserung der Deviceeigenschaften: $V_{OC}=0.68\text{ V}$, $J_{SC}=5.6\text{ mA/cm}^2$, Füllfaktor=0.39 mit einer Effizienz von 1.5 % bei einer Schichtdicke von 50 nm.

7.3 Beschreibung der verwendeten T_6 - C_{60} -Morphologien

Dimer-Modellkomplexe Zunächst wird die Wechselwirkung zwischen T_6 und C_{60} analog zu Pentacen/ C_{60} anhand verschiedener Modelldimere untersucht werden (s. Abb. 7.3) In der planar-liegenden Konformation (Abb. 7.3a) liegt das T_6 -Molekül oberhalb eines Sechsrings des Fulleren; in der planar-stehenden Konformation (Abb. 7.3b) ist das T_6 -Molekül im Vergleich zur planar-liegenden Konformation um 90° um seine *lange* Achse gedreht; in der stehenden Konformation (Abb. 7.3c) steht das T_6 -Molekül aufrecht auf dem Fulleren. Die drei verschiedenen Konformationen wurden gewählt, um Grenzfälle der möglichen Orientierungen von T_6 an der C_{60} -Oberfläche zu untersuchen.

Amorphe horizontale Grenzflächenmorphologie Hier liegen die T_6 -Moleküle auf der C_{60} -Oberfläche (s. Abb. 7.4a): Der Mittelwert des Winkels zwischen der Langachse der T_6 -Moleküle an der Grenzfläche und der z-Achse beträgt $90 \pm 12^\circ$ (für 236 Moleküle). Weiterhin sind die kurze Molekülachse und die Achse durch die π -Ebene entweder parallel oder senkrecht zur C_{60} -Oberfläche ausgerichtet, so dass die T_6 -Moleküle entweder flach (vgl.

7 T_6 - C_{60} : Einfluss der T_6 -Orientierung auf den Grenzflächendipol

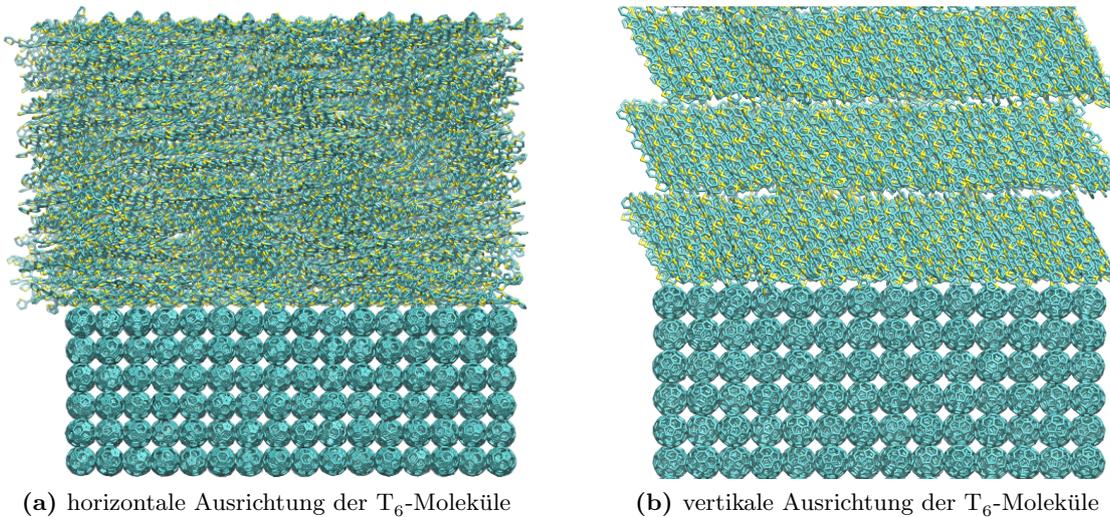


Abbildung 7.4: Die verwendeten amorphen T_6 - C_{60} -Modellmorphologien sind Schnappschüsse einer MD-Trajektorie. Die z-Achse entspricht der Grenzflächennormalen; x- bzw. y-Achse entsprechen der horizontalen Papierebene bzw. Blickrichtung des Betrachters.

Abb. 7.3a) auf der C_{60} -Oberfläche liegen oder stehen (vgl. Abb. 7.3b).ⁱ Daneben treten auch Mischkonformationen auf, in denen einige Thiophenringe flach auf der C_{60} -Oberfläche liegen, während die anderen aufrecht stehen. Der Vergleich der z-Koordinate der C-Atome an der C_{60} -Oberfläche mit der z-Koordinate der niedrigstliegenden Atome der T_6 -Moleküle zeigt, dass diese um bis zu 3.5 Å in die Kanäle, welche zwischen den C_{60} -Molekülen an der Oberfläche vorhanden sind, eindringen. Dies ist konsistent mit STM-Untersuchungen des Wachstums von C_{60} auf einer planaren T_6 -Oberfläche.²⁴⁴ Hier konnte gezeigt werden, dass die C_{60} -Moleküle bevorzugt oberhalb eines Zwischenraums zwischen zwei T_6 -Molekülen adsorbieren und dadurch teilweise in die T_6 -Oberfläche eindringen. Dies führt zu einer Verringerung des Abstands und es kommt zu einer stärkeren Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen der beiden Moleküle, welche die Morphologie stabilisiert.^{279,280}

Amorphe vertikale Grenzflächenmorphologie In der vertikalen Morphologie (s. Abb. 7.4b) stehen die T_6 -Moleküle auf der C_{60} -Oberfläche: Der durchschnittliche Winkel zwischen der Langachse von T_6 und der Oberflächennormalen beträgt $39 \pm 4^\circ$ (für 345 Moleküle). Dies ist vergleichbar mit der am experimentell am häufigsten auftretenden Ausrichtung von T_6 auf inerten Substraten (z.B. SiO_2), auf denen die T_6 -Kristallite so orientiert sind, dass die a-Achse des Einkristalls parallel zur Oberflächennormalen ausgerichtet ist.^{271,275} Es sei darauf hingewiesen, dass die T_6 -Moleküle im Einkristall um 23.5° gegen die a-Achse verkippt sind, sodass die Orientierung in Experiment und MD-Simulation vergleichbar ist. Auch in der vertikalen Grenzflächenmorphologie wurde eine Diffusion der T_6 -Moleküle von bis zu 6 Å in die C_{60} -Oberfläche gefunden.

ⁱIm Gegensatz zu den oben beschriebenen Modellmorphologien sind die T_6 -Moleküle an der amorphen Grenzfläche nicht mehr planar, so dass die Charakterisierung der Orientierung mittels dieser beiden Achsen für das *gesamte* Molekül nur bedingt aussagekräftig ist.

μ_z / Debye	planar-liegend (a)	planar-stehend (b)	stehend (c)
BH-LYP/SV(P)	1.72	-0.51	-1.20
BH-LYP/TZVP	1.75	-0.46	-1.17
MP2/TZVP	1.78	-0.45	-1.21

Tabelle 7.1: Dipolmoment [Debye] der drei in Abb. 7.3 dargestellten Modellmorphologien berechnet auf BH-LYP- und MP2-Theorieniveau. Trägt das Dipolmoment ein positives Vorzeichen, so zeigt es vom C_{60} (negative Polarisation) zum T_6 (positive Polarisation).

7.4 Ergebnisse

7.4.1 Dimer-Modellkomplexe

Analog zu Pentacen/ C_{60} soll die Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor zunächst anhand verschiedener Modelldimere (s. Abb. 7.3) untersucht werden. Tab. 7.1 zeigt die auf BH-LYP- und MP2-Theorieniveau berechnete z-Komponente des Dipolmoments der drei T_6 - C_{60} -Beispielkonformationen. Die z-Achse entspricht – analog zu den beiden amorphen Modellen – der Oberflächennormalen der T_6 - C_{60} -Oberfläche.

Planar-liegende Konformation In der planar-liegenden Konformation beträgt das Dipolmoment auf BH-LYP/SV(P)-Theorieniveau 1.72 D und zeigt vom C_{60} - zum T_6 -Molekül. Dies stimmt sehr gut mit den auf BH-LYP/TZVP- und MP2/TZVP-Theorieniveau berechneten Werten (1.75 bzw. 1.78 D) überein. Weiterhin ist die Polarisation des Dimers (positive Polarisation von T_6 und negative Polarisation von C_{60}) konsistent mit den experimentellen Untersuchungen.^{205,277} Der partielle Ladungstransfer (Mulliken-Ladung) vom T_6 zum C_{60} beträgt $0.035 e^-$ (BH-LYP/SV(P)) und ist auf die beiden mittleren Thiophene limitiert. Mit einem Abstand von 2.8 \AA (dies entspricht der Distanz der π -Ebenen des T_6 - und des benachbarten Sechsrings des C_{60} -Moleküls) beträgt der Ladungstransferdipol 0.5 D, so dass der Gesamtdipol aus einer Mischung aus partiellem Ladungstransfer und elektronischer Polarisation resultiert.

Planar-stehende und stehende Konformation In der planar-stehenden bzw. stehenden Konformation beträgt das Dipolmoment -0.51 bzw. -1.20 D (BH-LYP/SV(P)) mit einer guten Übereinstimmung mit BH-LYP/TZVP und MP2/TZVP. In beiden Konformationen beträgt der partielle Ladungstransfer $0.0 e^-$, so dass das Dipolmoment ausschließlich aus Polarisationseffekten resultiert. Im Gegensatz zur planar-liegenden Konformation und zum Experiment zeigt der Dipolvektor *vom T_6 zum C_{60}* (negative Polarisation des T_6 -Moleküls). Dies wurde auch für das in Kapitel 4 untersuchte stehende Pentacen- C_{60} -Dimer (s. Abb. 4.1b) gefunden. Analog zum stehenden Pentacen ist das T_6 -Molekül so orientiert, dass die elektropositiven H-Atome (ESP-Ladung $\sim 0.15 e^-$) zum C_{60} zeigen. Damit wird die Elektronendichte von C_{60} in der Nähe von T_6 negativ polarisiert und das resultierende Gesamtmoment zeigt vom T_6 zum C_{60} . Die C_{60} -Polarisation kann auch durch die Analyse der Mulliken-Ladungen der Kohlenstoffatome des C_{60} -Moleküls verdeutlicht werdenⁱ: Vergleicht man die Mulliken-Ladungen der C_{60} -C-Atome in der Nähe von T_6 und auf der entgegengesetzten Seite des C_{60} -Moleküls, so stellt man fest, dass die Summe der Mulliken-Ladungen in der Nähe von T_6 positiv (planar-liegend) bzw. negativ (planar-stehend und stehend) ist. Die C-Atome auf der dem T_6 abgewandten Seite sind entsprechend negativ (planar-liegend) oder positiv (planar-stehend und stehend), so dass – betrachtet man den

ⁱAuf die Darstellung der entsprechenden Daten wurde verzichtet.

7 T_6 - C_{60} : Einfluss der T_6 -Orientierung auf den Grenzflächendipol

Komplex aus der Entfernung – die Ausrichtung des Dipolmoments des Dimers durch die quadrupolinduzierte Ladungsverschiebung (Polarisation) des C_{60} -Moleküls erklärt werden kann. Im Vergleich ist der Betrag des Dipols für die stehende Konformation größer (-1.20 vs. -0.51 D). Der minimale Abstand zwischen den H-Atomen des T_6 und den C-Atomen des C_{60} beträgt 1.8 (2.5) Å für die stehende (planar-stehende) Konformation. Weiterhin ist die Polarisierbarkeit des T_6 -Moleküls parallel zur langen Molekülachse um 50% größer als entlang der kurzen Molekülachse (164 vs. 100 Å³; BP86/6-31G*). Somit ist das größere Dipolmoment im stehenden Fall das Resultat zweier Effekte: i) größere Polarisationswechselwirkung auf Grund des geringeren Abstands, wobei diese primär durch T_6 hervorgerufen wird, da das elektrostatische Potenzial des C_{60} -Moleküls nahezu null ist (vgl. Abb. 4.3) und ii) größere Polarisation der Elektronendichte von T_6 durch deren höhere Polarisierbarkeit parallel zur Langachse

Der Vergleich der drei hier untersuchten Konformere zeigt, dass das resultierende Gesamtmoment (und dessen Ursache) stark von der relativen Orientierung von Donor- und Akzeptor abhängt. Die Polarisation von T_6 und C_{60} ist abhängig von der Ausrichtung des T_6 -Quadrupols. Weiterhin muss auf Grund der hohen (Anisotropie der) Polarisierbarkeit von T_6 und der hohen Polarisierbarkeit von C_{60} die in Kap. 5 diskutierte Depolarisation an der Grenzfläche im QM/MM-Modell berücksichtigt werden.

7.4.2 Selektion der QM-Cluster des QM/MM-Modells an der amorphen Grenzfläche

Bisher wurden Donor-Akzeptor-Systeme mit vergleichsweise hoher Symmetrie untersucht und es konnten bereits auf Basis weniger QM/MM-Rechnungen und unter Verwendung kleiner QM-Bereiche durch Extrapolation repräsentative Aussagen für die gesamte Morphologie gemacht werden. Dies ist hier nicht ohne weiteres möglich. Vielmehr müssen durch die Amorphizität des Systems die Eigenschaften der Vielzahl unterschiedlicher Donor-Akzeptor-Konfigurationen statistisch analysiert werden, um Aussagen über die Grenzflächeneigenschaften machen zu können. Hierzu wurden verschiedene QM-Cluster definiert, welche auf QM/MM-Ebene untersucht wurden.

Definition von QM-Clustern Ausgehend von *einem* T_6 -Molekül an der Grenzfläche wurden alle benachbarten C_{60} -Moleküle, mit denen das T_6 -Molekül wechselwirkt, selektiert und als QM-Cluster definiert. Da die Zahl der Atome im QM-Raum des QM/MM-Systems begrenzt ist, muss eine geeignete Methode gefunden werden, um festzulegen, welche intermolekulare Wechselwirkung zwischen T_6 und C_{60} auf QM- und welche auf polarisierter MM-Ebene untersucht werden muss. Dies kann ein Abstandskriterium (alle Moleküle innerhalb eines bestimmten Radius werden in den QM-Raum miteinbezogen) oder die elektronische Wechselwirkung zwischen den Molekülen sein. Da das T_6 - C_{60} -System eine organische Solarzelle darstellt, wurde die elektronische Wechselwirkung als Selektionskriterium gewählt. Dazu wurde mittels $v = \langle \varphi_D | \mathbf{F} | \varphi_A \rangle$ (mit \mathbf{F} als Fockmatrixoperator des Dimers) das Donor-Akzeptor-Transferintegral zwischen allen T_6 - C_{60} -Dimeren mit einem maximalen Schwerpunktsabstand von 20 Å berechnet. Als Donor- und Akzeptororbitale zur Berechnung der Transferintegrale wurden die für Excitonentransfer und -rekombination relevanten Orbitale ($LUMO_{T_6 \leftrightarrow C_{60}}$ für die Bildung des CT-Excitons und $LUMO_{C_{60} \leftrightarrow T_6}$ für die Rekombination des CT-Excitons) gewählt. Das LUMO von C_{60} ist dreifach entartet, so dass für das effektive Transferintegral gilt:¹¹³

$$v_{\text{eff}}^2 = \sum_{i=1,3} \frac{1}{g} \langle \varphi_{i;C60} | \mathbf{F} | \varphi_{T6} \rangle^2 \quad (7.1)$$

$|\varphi_{i;C60}\rangle$ entspricht einem der drei LUMOs von C_{60} ; g ist der Grad der Orbitalentartung (hier: $g = 3$) und $|\varphi_{T6}\rangle$ ist das HOMO (Rekombination) bzw. LUMO (Bildung) von T_6 . Als QM-Cluster wurden nun alle Kombinationen aus einem T_6 -Molekül und den benachbarten C_{60} -Molekülen definiert, zwischen denen das CT- oder CR-Transferintegral mindestens 5 meV beträgt. Die Zahl der Moleküle pro Cluster beträgt zwischen drei und sieben Moleküle. Alle anderen Moleküle wurden auf AMOEBA-Theorieniveau beschrieben.

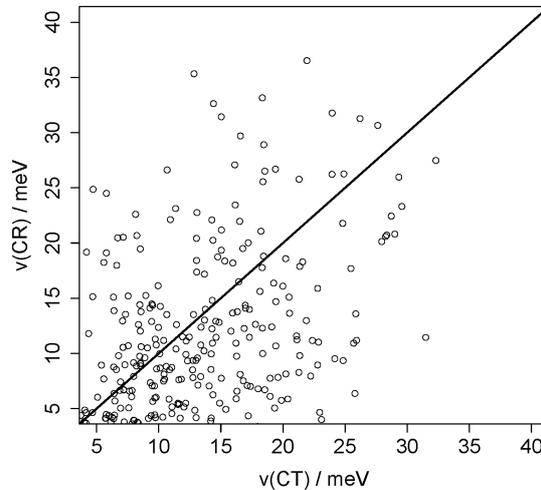
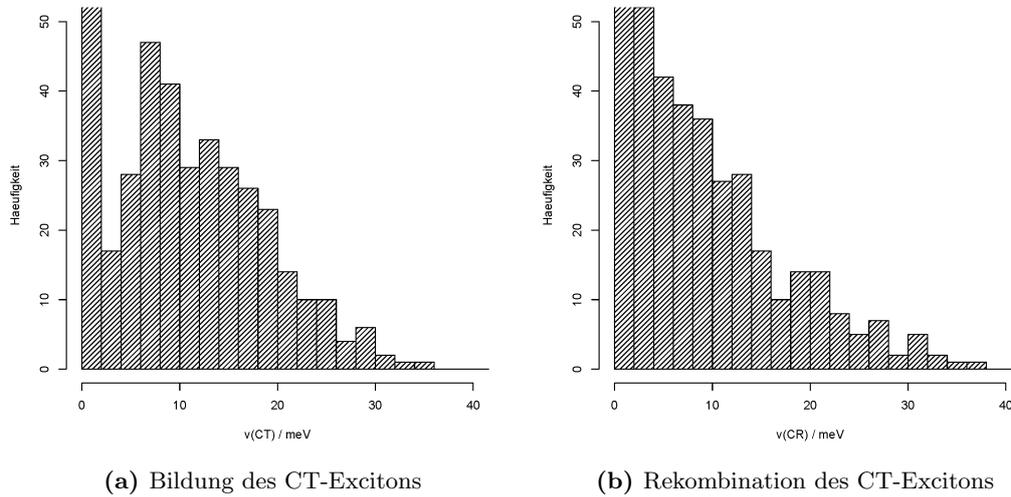
Das T_6 -Molekül und die so selektierten C_{60} -Moleküle wurden auf QM-Ebene (QM-Cluster); alle anderen Moleküle innerhalb eines Schwerpunktsradius von 15 Å (dies entspricht ca. zwei Koordinationssphären) wurden auf MM-Ebene unter Verwendung des polarisierbaren Kraftfelds AMOEBA beschrieben. Auf diese Weise kann die Oberflächendepolarisation auf QM/MM-Ebene berücksichtigt werden. Dies wurde für alle anderen T_6 -Moleküle (und ihre jeweiligen C_{60} -Nachbarn) in weiteren QM/MM-Rechnungen wiederholt. Auf diese Weise erhält man die Verteilung der Dipolmomente der verschiedenen T_6 - C_{60} -Grenzflächencluster, welche statistisch analysiert werden können. Bei der gewählten Vorgehensweise muss beachtet werden, dass die C_{60} -Moleküle in einigen Fällen mehrfach gezählt wurden, da diese in verschiedenen QM/MM-Clustern im QM-Raum waren. Im Folgenden wird jedoch gezeigt werden, dass die Dipolmomente der C_{60} -Moleküle klein sind, so dass der entsprechende Fehler vernachlässigbar ist.

Verteilung der Transferintegrale Abb. 7.5a und 7.5b zeigen die Häufigkeitsverteilung der Transferintegrale der Excitonbildung (CT: Transfer eines Elektrons vom T_6 zum C_{60}) und -rekombination (CR: Transfer eines Elektrons vom C_{60} zum T_6) für die horizontale amorphe Grenzfläche. Zudem ist die Korrelation des CT- und CR-Integrals für jedes C_{60} - T_6 -Grenzflächendimer in Abb. 7.5c dargestellt. Das durchschnittliche CT- bzw. CR-Integral beträgt 14.2 bzw. 11.4 meV. Für den stehenden Fall beträgt das durchschnittliche CT- bzw. CR-Integral 12.6 bzw. 13.3 meV mit einer vergleichbaren Verteilung (nicht dargestellt). Die Histogramme von CT- und CR-Integral zeigen, dass beide einer ähnlichen Verteilungsfunktion unterliegen, so dass – basierend auf der Analyse der Transferintegrale – sowohl Bildung des CT-Excitons als auch dessen Rekombination effizient möglich sein sollten. Die Auftragung von CT- und CR-Integral für die verschiedenen Dimere (Abb. 7.5c) zeigt, dass CT- und CR-Integral nicht korreliert sind. Dies resultiert aus der unterschiedlichen Knotenstruktur von HOMO und LUMO des T_6 -Moleküls und zeigt, dass von einem hohen CT- bzw. CR-Integral nicht zwangsläufig auf ein hohes oder niedriges CR- bzw. CT-Integral geschlossen werden kann. Deshalb müssen sowohl CT- als auch CR-Integral bei der Definition der QM-Cluster berücksichtigt werden.

7.4.3 Grenzflächendipolmoment der horizontalen Morphologie

Analyse der Dipolmomente Abb. 7.6c zeigt die Verteilung der Oberflächendipole (z-Komponente des Dipols des QM-Clusters berechnet auf BH-LYP/SV(P)-Theorieniveau) der QM/MM-Simulationen. Trägt das Dipolmoment ein positives Vorzeichen, so zeigt der entsprechende Dipolvektor vom C_{60} (negative Polarisierung) zum T_6 (positive Polarisierung). Die Dipolmomente betragen zwischen -2.5 und 4.0 D mit einem Mittelwert von 1.1 D, so dass die Ausrichtung des Erwartungswerts des Grenzflächendipols konsistent ist mit der experimentell gefundenen Grenzflächenpolarisation und den elektronischen Eigenschaften der beiden Moleküle (C_{60} fungiert als Akzeptor, T_6 als Donor). Ein Quantile-Quantile-Plot der Verteilung (nicht dargestellt) zeigt, dass die Dipolmomente gaußförmig verteilt sind. Die Standardabweichung beträgt 1.439 D. Die zugehörige Verteilungsfunktion ist in Abb. 7.6c dargestellt. Es ist bemerkenswert, dass die Dipolmomente sowohl vom C_{60} zum T_6 (positives Vorzeichen) als auch in die entgegengesetzte Richtung (negatives Vorzeichen) zeigen.

7 T_6 - C_{60} : Einfluss der T_6 -Orientierung auf den Grenzflächendipol



(c) Korrelation der CT- und CR-Transferintegrale

Abbildung 7.5: a und b) Häufigkeitsverteilung der Transferintegrale (CT=Bildung des CT-Excitons durch Ladungstransfer vom $LUMO_{T_6}$ zum $LUMO_{C_{60}}$; CR=Rekombination des CT-Excitons durch Ladungstransfer vom $LUMO_{C_{60}}$ zum $HOMO_{T_6}$) zwischen C_{60} und T_6 an der Grenzfläche in der horizontalen amorphen T_6 - C_{60} -Morphologie. c) Korrelation der CT- und CR-Transferintegrale. Durch die unterschiedliche Knotenstruktur der am Ladungstransfer beteiligten Orbitale sind die beiden Integrale nicht korreliert.

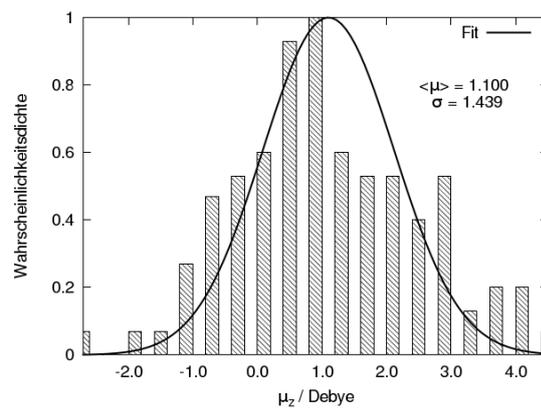
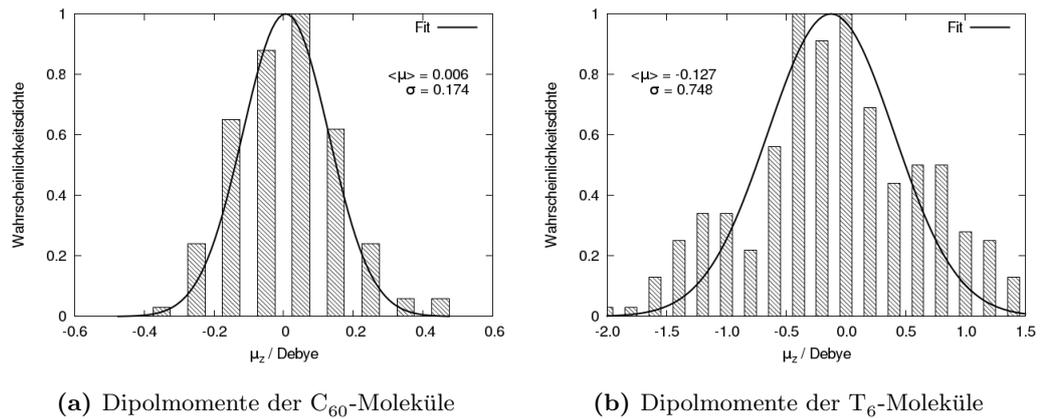


Abbildung 7.6: a, b) Verteilung der geometrischen Dipole (z-Komponente des Dipolmoments) der C_{60} - und T_6 -Moleküle in der Gasphase berechnet auf BP86/TZVP-Theorieniveau.

c) Verteilung der Dipolmomente aller C_{60} - T_6 -QM-Cluster (z-Komponente des Dipolmoments) berechnet auf QM/MM-BH-LYP/SV(P)-Theorieniveau.

7 T_6 - C_{60} : Einfluss der T_6 -Orientierung auf den Grenzflächendipol

Ausgehend von den beiden planaren Modellkonformationen (s. Abb. 7.3a und b) und der Analyse der in den verschiedenen C_{60} - T_6 -Multimeren vorliegenden relativen Orientierungen der Moleküle kann dies wie folgt erklärt werden: Die *langen Achsen aller* T_6 -Moleküle sind parallel zur C_{60} -Oberfläche ausgerichtet, so dass diese auf der C_{60} -Oberfläche liegen. Die kurze Achse der T_6 -Moleküle ist jedoch entweder parallel (T_6 liegt flach auf C_{60}) oder senkrecht zur C_{60} -Oberfläche (T_6 steht auf der C_{60} -Oberfläche) ausgerichtet. Dies entspricht näherungsweise der in Abb. 7.3a oder b dargestellten Situation. Weiterhin sind die einzelnen Thiophenringe gegeneinander drehbar, so dass auch Mischfälle auftreten, in denen einige Thiophenringe von T_6 flach auf der C_{60} -Oberfläche liegen, während die anderen Thiophene parallel zur Oberflächennormalen ausgerichtet sind. Schließlich sind T_6 -Konformationen zu beobachten, in denen die Thiophenringe in einem Winkel zwischen 0 und 90° zur Oberflächennormalen stehen. Die Vielfalt der an der amorphen Grenzfläche vorhandenen T_6 - C_{60} -Konformationen erklärt die Streuung des Dipolmoments um den Mittelwert. Dies zeigt zudem, dass die Charakterisierung der elektronischen Situation im Falle amorpher Grenzflächen mittels eines einzigen Wertes für Dipolmoment oder VLS nur einen Durchschnitt darstellt, welcher die lokale elektronische Situation der Moleküle nicht hinreichend exakt beschreibt. Dadurch wird deutlich, dass die experimentelle Charakterisierung der elektronischen Situation an der Grenzfläche mittels UPS lediglich den *durchschnittlichen* Oberflächendipol widerspiegelt und lokale Variationen des elektrostatischen Oberflächenpotenzials nicht berücksichtigt werden. Gleiches gilt für den experimentell bestimmten VLS, da dieser den Oberflächendipol widerspiegelt.¹⁷⁸

Ursache des Oberflächendipols Addiert man die Einzeldipolmomente aller QM-Cluster, so erhält man einen Gesamtoberflächendipol von 118.8 D (BH-LYP/SV(P)). Als Ursache für das Dipolmoment kommen i) partieller Ladungstransferⁱ, ii) elektronische Polarisierung oder iii) Verzerrung der einzelnen Moleküle an der Grenzfläche in Frage. Auf die ersten beiden Effekte wurde bereits in den vorangegangenen Kapiteln am Beispiel von TTF-TCNQ und Pentacen- C_{60} eingegangen. Auf den Oberflächendipol, welcher aus der Abweichung der Moleküle von deren Gleichgewichtskonformationⁱⁱ resultiert, konnte bis jetzt nicht eingegangen werden, da bisher nur aus Kristallstrukturen erzeugte Grenzflächenmodelle verwendet wurden, in denen sowohl die einzelnen Moleküle (TTF, TCNQ, Pentacen und C_{60}) als auch die verwendeten Donor- oder Akzeptor-Teilmorphologien kein Dipolmoment hatten. Im Falle der hier verwendeten amorphen Morphologie besitzen die Moleküle ein nichtverschwindendes Dipolmoment, da sie sich nicht in ihrer Gleichgewichtskonformation befinden. Das durch die Verzerrung der Moleküle verursachte Dipolmoment wird im Folgenden als geometrischer Dipol bezeichnet werden. Die Verteilung der z-Komponente des auf BP86/TZVP-Niveau berechneten geometrischen Dipols der *einzelnen* C_{60} - und T_6 -Moleküle *in der Gasphase* ist als Histogramm in den Abb. 7.6a und 7.6b dargestellt. In beiden Fällen sind die geometrischen Dipolmomente normalverteilt mit einem Mittelwert von 0.006 (-0.127) D für C_{60} (T_6). Die zugehörige Standardabweichung beträgt 0.174 (0.748) D für C_{60} (T_6). Die geringere Streuung der geometrischen Dipole von C_{60} im Vergleich zu T_6 ist auf die geringere strukturelle Flexibilität des Fulleren zurückzuführen. Im Gegensatz dazu zeichnet sich das T_6 -Molekül auf Grund der Drehbarkeit der Thiophenringe durch eine größere strukturelle Flexibilität aus, was konsistent mit der größeren Streuung der geometrischen Dipole um den Mittelwert ist. Summiert man die einzelnen geometrischen Dipole von C_{60} und T_6 , so erhält man 0.8 und 31.2 D. Damit sind 32.0 D

ⁱGanzahliger Ladungstransfer tritt hier nicht auf, da Grund- und CT-Zustand hinreichend weit voneinander entfernt sind (s.u.).

ⁱⁱDie Dipolmomente von C_{60} und T_6 verschwinden in der Gasphase.

(27 %) des Gesamtoberflächendipols auf die Verzerrung der Moleküle an der Grenzfläche zurückzuführen. Subtrahiert man diesen Wert vom Gesamtoberflächendipol (118.8 D), so erhält man für den Beitrag von partiellem Ladungstransfer und elektronischer Polarisation zum Oberflächendipol einen Wert von 86.6 D. Der als Summe der Mulliken-Ladungen aller T_6 -Moleküle berechnete Gesamtladungstransfer vom T_6 zum C_{60} beträgt $3.33 e^-$ (bei 247 T_6 -Molekülen). Mit einer Kontaktflächeⁱ von $113 \times 110 \text{ \AA}^2$ erhält man mit $\sigma = q/S$ eine Oberflächenladungsdichte von $4.29 \cdot 10^{-3} \text{ Cm}^{-2}$. Dieser Wert ist um Faktor drei kleiner als die für das TTF-TCNQ-System berechnete Oberflächenladungsdichte (s. Kap. 5.8). Um den Beitrag des partiellen Ladungstrfers zum Oberflächendipol zu berechnen, wird der Abstand der beiden Ladungsschwerpunkte benötigt. Jedoch kann dieser auf Grund des amorphen Charakters der Grenzfläche nicht eindeutig bestimmt werden, da die verschiedenen Donor- und Akzeptormoleküle unterschiedlich weit voneinander entfernt sind. Ein effektiver Abstand kann mit Hilfe der van-der-Waals-Radien von Kohlenstoff und Schwefel abgeschätzt werden (3.5 Å). Jedoch ist nicht davon auszugehen, dass zwischen den Grenzflächenmolekülen eine chemische Bindung vorliegt, so dass der effektive Abstand auf 4.0 Å gesetzt wird. Mit einem Gesamtladungstransfer von $3.33 e^-$ beträgt der auf den partiellen Ladungstransfer zurückzuführende Oberflächendipol 64 D (54 %). Zieht man den geometrischen Dipol und den Ladungstransferdipol vom Gesamtdipolmoment ab, so ergibt sich ein Polarisationsbeitrag von 23 D (19 %).

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass der Oberflächendipol auf insgesamt drei Faktoren zurückzuführen ist: Abweichung der Moleküle von deren Gleichgewichtsgeometrie (27 %), partieller Ladungstransfer vom T_6 zum C_{60} (54 %) und elektrostatische Polarisation (19 %). Unabhängig von der relativen Unsicherheit der beiden letzten Beiträge ist klar erkennbar, dass der Hauptanteil des Oberflächendipols der horizontalen T_6 - C_{60} -Grenzfläche durch partiellen Ladungstransfer verursacht wird. Dies ist insbesondere bemerkenswert, da der durchschnittliche Ladungstransfer pro T_6 nur $\sim 0.01 e^-$ beträgt. Das heißt, dass bereits durch einen geringen *durchschnittlichen* partiellen Ladungstransfer ein signifikanter Beitrag zum Oberflächendipol erreicht werden kann.

Berechnung des VLS Ausgehend vom Oberflächendipol sowie der Oberflächenladungsdichte lässt sich der VLS gemäß Gl. 5.2 bzw. 5.4 berechnen. Basierend auf einem Gesamtdipolmoment von 118.8 D und einer Kontaktfläche von $113 \times 110 \text{ \AA}^2$ beträgt der VLS 0.36 eV. Mit $\sigma = 4.29 \cdot 10^{-3} \text{ Cm}^{-2}$ und einem Abstand von 4.0 Å beträgt der auf partiellen Ladungstransfer zurückzuführende VLS 0.19 eV (54 % des Gesamt-VLS). Der experimentelle VLS (Au/ T_6 (4.2 nm)/ C_{60} (3.7 nm)) beträgt 0.62 eV,²⁷⁷ so dass die Abweichung zwischen Simulation und Messung 0.26 eV beträgt. Es muss beachtet werden, dass in der Messung keine Informationen über die Grenzflächenmorphologie gemacht wurden, so dass die direkte Vergleichbarkeit zwischen beiden Systemen nicht unbedingt gewährleistet ist.

7.4.4 Grenzflächendipolmoment der vertikalen Morphologie

Analyse der Dipolmomente Der Oberflächendipol der in Abb. 7.4b dargestellten vertikalen Grenzflächenmorphologie wurde analog zu dem für die horizontale Morphologie verwendeten Verfahren berechnet. Auch hier entspricht ein positives Vorzeichen des Dipolmoments einer negativen (positiven) Polarisation von C_{60} (T_6). Auf die Darstellung der entsprechenden Histogramme analog zu Abb. 7.6 wird verzichtet. Stattdessen sind die entsprechenden Werte der Gaußverteilungen in Tab. 7.2 angegeben. Die Streuung der Verzerrung von C_{60} um den Mittelwert entspricht dem der planaren Grenzfläche (0.17 D in

ⁱDies entspricht der Länge der periodischen Zelle der MD-Simulationsbox in x- und y-Richtung.

7 T_6 - C_{60} : Einfluss der T_6 -Orientierung auf den Grenzflächendipol

	μ_z^{\min}	μ_z^{\max}	$\bar{\mu}_z$	σ	Σ	VLS / eV
T_6 (geometrischer Dipol)	-1.7	2.0	-0.01	0.58	-2.0	-0.01
C_{60} (geometrischer Dipol)	-0.5	0.4	-0.02	0.17	-3.5	-0.01
QM/MM	-1.7	3.1	0.65	0.87	76.2	0.30

Tabelle 7.2: Zusammenfassung der Dipolmomentverteilungen (Dipole in Debye) der vertikalen T_6 - C_{60} -Grenzflächenmorphologie. Der geometrische Dipol entspricht dem Dipolmoment der *einzelnen* Moleküle in der Gasphase. Der VLS wurde mittels Gl. 5.2 und einer Kontaktfläche von $98 \times 98 \text{ \AA}^2$ berechnet.

beiden Fällen); für T_6 ist hier eine kleinere Standardabweichung zu beobachten (0.58 vs. 0.75 D). Die geringere Verzerrung ist auf die größere Ähnlichkeit der T_6 -Teilmorphologie mit dem T_6 -Einkristall zurückzuführen (vgl. Abb. 7.4b), was konsistent mit der experimentellen Beobachtung ist, dass T_6 aufrecht auf schwach wechselwirkenden Substraten aufwächst, wobei die gebildete Struktur der des T_6 -Einkristalls entspricht.^{274,275}

Die Dipolmomente der QM-Cluster der verschiedenen QM/MM-Simulationen betragen zwischen -1.7 und 3.1 D mit einem Mittelwert von 0.65 D und einer Standardabweichung von 0.87 D. Wiederum stimmt die mittlere Polarisierung an der T_6 - C_{60} -Grenzfläche mit der experimentell gefundenen Grenzflächenpolarisation überein. Der Vergleich mit der horizontalen Morphologie zeigt, dass hier ein kleineres mittleres Dipolmoment (0.65 vs. 1.10 D) und eine kleinere Streuung der Dipole (0.87 vs. 1.44 D) vorliegen, was wiederum aus der homogeneren Oberflächenmorphologie resultiert.

Ursache der Oberflächendipols Die Summe der Dipolmomente der verschiedenen QM-Cluster der QM/MM-Modelle beträgt 76.2 D. Die Verzerrung der einzelnen Moleküle an der Grenzfläche verursacht ein Gesamtdipolmoment von -5.5 D (2.0 bzw. 3.5 D für T_6 bzw. C_{60}), welches vom T_6 zum C_{60} zeigt, so dass die Verzerrung hier zur Verringerung des Oberflächendipols beiträgt. Damit beträgt das durch partiellen Ladungstransfer und Polarisierung hervorgerufene Dipolmoment 81.7 D. Der partielle Ladungstransfer (berechnet als Summe aller Mulliken-Ladungen aller T_6 -Moleküle der ersten Grenzflächenlage) beträgt $1.03 e^-$. Mit einer Kontaktflächeⁱ von $98 \times 98 \text{ \AA}^2$ entspricht dies einer Oberflächenladungsdichte von $1.70 \cdot 10^{-3} \text{ Cm}^{-2}$, was im Vergleich zur horizontalen Grenzfläche einer Verringerung des partiellen Ladungstrfers um den Faktor 2.5 entspricht. Für Pentacen- C_{60} konnte gezeigt werden, dass elektronische Kopplung in der vertikalen Anordnung kleiner ist als im horizontalen Fall. Es kann davon ausgegangen werden, dass dies ebenfalls für T_6 - C_{60} gilt (vgl. auch Kap. 4). Nimmt man wiederum einen effektiven Abstand von 4.0 \AA an, so beträgt das Dipolmoment des partiellen Ladungstrfers 20 D. Das Polarisationsdipolmoment beträgt somit 61.7 D. Dies entspricht einem Beitrag von Ladungstransfer, Polarisierung und geometrischer Verzerrung von 26 , 80 und -6% zum Gesamtdipolmoment, so dass das Oberflächendipolmoment hier hauptsächlich durch elektrostatische Polarisierungseffekte und zu einem wesentlich geringeren Teil durch partiellen Ladungstransfer verursacht wird.

Vergleich mit der horizontalen Orientierung Im horizontalen Fall betragen die Beiträge von Polarisierung und partiellem Ladungstransfer 19 bzw. 54% zum Oberflächendipol. Hier wird er zu 80% durch Polarisierung verursacht. Der qualitative Unterschied in der Ursache des Oberflächendipols ist konsistent mit der unterschiedlichen Orientierung der T_6 -Moleküle auf der C_{60} -Oberfläche und mit der Anisotropie der Polarisierbarkeit von

ⁱDies entspricht der Länge der periodischen Zelle der MD-Simulationsbox in x- und y-Richtung.

T_6 : Liegt das T_6 -Molekül auf der C_{60} -Oberfläche, so kommt es zu einer starken Wechselwirkung durch die Überlappung der Orbitale und damit zu einem hohen partiellen Ladungstransfer. Im Gegensatz dazu ist das T_6 -Molekül im Falle der vertikalen Grenzflächenmorphologie maximal entlang der Oberflächennormalen polarisierbar (164 \AA^3), so dass der Grenzflächendipol von Polarisierungseffekten dominiert wird.

Berechnung des VLS Basierend auf einem Gesamtdipolmoment von 76.2 D und einer Kontaktfläche von $98 \times 98 \text{ \AA}^2$ beträgt der VLS 0.30 eV. Weiterhin beträgt der Beitrag des partiellen Ladungstransfers zum VLS 0.08 eV (26 %, $\sigma = 1.70 \cdot 10^{-3} \text{ Cm}^{-2}$ und effektiver Abstand 4.0 \AA). Der Gesamt-VLS ist mit dem der horizontalen Grenzflächenmorphologie (0.36 eV) vergleichbar, so dass der erhaltene VLS unabhängig von der Orientierung der T_6 -Moleküle an der Grenzfläche scheint.

7.5 Diskussion

In diesem Kapitel wurden die Eigenschaften der T_6 - C_{60} -Grenzfläche (Grenzflächendipol, partieller Ladungstransfer, VLS) und deren Ursache anhand zweier amorpher T_6 - C_{60} -Grenzflächenmorphologien im Rahmen von QM/MM-Simulationen untersucht. In beiden Morphologien wurde der Einfluss der unterschiedlichen Orientierung von T_6 (horizontal oder vertikal) an der C_{60} -Oberfläche untersucht. Bedingt durch die amorphe Struktur war eine Interpretation der Eigenschaften auf Basis einiger weniger QM/MM-Simulationen nicht ausreichend, um die Wechselwirkung an der Grenzfläche zu charakterisieren. Stattdessen wurden verschiedene T_6 - C_{60} -QM-Cluster auf QM/MM-Ebene untersucht und deren Eigenschaften statistisch analysiert. Die Zuordnung der verschiedenen Moleküle zu den QM-Clustern erfolgte auf Basis der elektronischen Wechselwirkung (Transferintegral) zwischen Donor und Akzeptor. Alle verbleibenden Moleküle wurden auf polarisierbarer MM-Ebene (AMOEBA-Kraftfeld) beschrieben. Dadurch konnten Depolarisierungseffekte auch auf MM-Niveau berücksichtigt werden.^{205–208}

Es konnte gezeigt werden, dass sich die Eigenschaften amorpher Systeme nicht mittels eines einzigen Werts für Dipolmoment und Ladungstransfer charakterisieren lassen. Vielmehr unterliegen die lokalen Grenzflächeneigenschaften einer (Normal-)verteilung, deren Erwartungswerte die makroskopischen Eigenschaften des Systems beeinflussen (z.B. VLS). Dies wurde bereits für ein hochgeordnetes Pentacen- C_{60} -System demonstriert. Hier variierten die lokalen, molekularen Dipolmomente an der Grenzfläche auf Grund der lokalen Variationen des elektrostatischen Potentials des Pentacennmoleküls.¹⁷⁸ Dieser Effekt wird im vorliegenden Fall durch die amorphen Charakteristika der Grenzfläche noch verstärkt.

Zudem zeigt der Vergleich der Dipole der Modelldimere mit den mittleren Polarisierungen der beiden amorphen Systeme, dass die Berechnung des Grenzflächendipols amorpher Grenzflächen unter Verwendung idealisierter Modellstrukturen zu falschen Ergebnissen führen kann, da auf Basis der Dipolmomente der planar-stehenden und stehenden Konformationen eine falsche Grenzflächenpolarisation (negative Polarisierung von T_6) erhalten wurde. Dies konnte durch Berücksichtigung der Amorphizität der Grenzfläche und die Analyse vieler Konformere korrigiert werden und es wurde die korrekte Grenzflächenpolarisation als Mittelwert der entsprechenden Dipolverteilungsfunktion erhalten.

Der experimentelle VLS ($\text{Au}/T_6(4.2 \text{ nm})/C_{60}(3.7 \text{ nm})$) beträgt 0.62 eV, wobei hier keine Untersuchungen zur Grenzflächenmorphologie gemacht wurden. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass T_6 – bedingt durch die hohe Thiophilie von Gold – planar auf der Au-Oberfläche liegt.^{271,277} Weiterhin kann angenommen werden, dass die erste T_6 -Monolage eine planare Orientierung in den nachfolgenden T_6 -Lagen induziert (Grapho-

7 T_6 - C_{60} : Einfluss der T_6 -Orientierung auf den Grenzflächendipol

epitaxie).²⁷⁵ Bei umgekehrter Depositionsrichtung (Au/ C_{60} (30 nm)/ T_6 (2.5 nm)) beträgt der VLS ebenfalls 0.6 eV. Hier kann durch den Vergleich des Wachstums von T_6 auf inerten Substraten (z.B. Graphit oder SiO_2) davon ausgegangen werden, dass T_6 aufrecht auf C_{60} steht.^{271,275} Somit ist der experimentelle VLS *unabhängig* von der Depositionsreihenfolge und damit auch von der realisierten Morphologie.ⁱ Trotz der Tatsache, dass die Absolutwerte des VLS in der Simulation unterschätzt werden, wird die korrekte Grenzflächenpolarisation (positive Polarisation von T_6 und negative Polarisation von C_{60}) korrekt wiedergegeben. Weiterhin stimmen Experiment und Theorie dahingehend überein, dass der VLS unabhängig ist von der Grenzflächenorientierung (0.30 bzw. 0.36 eV für die horizontale bzw. vertikale T_6 -Orientierung). Die Unterschätzung des Absolutwerts resultiert höchstwahrscheinlich aus der zu geringen Systemgröße und der Tatsache, dass die MD-Morphologien nicht *direkt* mit dem Experiment verglichen werden können: Da die T_6 -Moleküle in der horizontalen amorphen Grenzflächenmorphologie *nicht ausschließlich* planar-liegend ausgerichtet sind, ist der Betrag des partiellen Ladungstransfers wahrscheinlich kleiner als im Experiment, da jede planar-stehende Konformation zu einer Verkleinerung des VLS beiträgt. Damit ist die Abweichung zwischen Experiment und Simulation auf die wahrscheinlich unterschiedlichen Morphologien zurückzuführen.

Trotz der Tatsache, dass der Absolutwert des VLS unabhängig ist von der Orientierung von T_6 , wurde in beiden Fällen ein *qualitativer* Unterschied im Mechanismus der Ausbildung des VLS gefunden: Während für den horizontalen Fall der partielle Ladungstransfer einen Anteil von 54% am VLS hat, wird dieser im vertikalen Fall durch Polarisations-effekte dominiert (80%). Der Ladungstransfer vom T_6 zum C_{60} im Falle der horizontalen Orientierung wurde auch experimentell beobachtet.²⁷⁷ Hier wurde – unabhängig von der Depositionsreihenfolge – eine Absenkung des HOMO und HOMO-1 von T_6 in Höhe von 0.2-0.3 eV nach der Deposition von bzw. auf C_{60} gemessen. Die Richtung der Verschiebung ist konsistent mit einer positiven Partiaalladung von T_6 , da die verbleibenden Elektronen durch die positive Partiaalladung stärker gebunden sind. Schließlich konnte der Einfluss der Orientierung auf die molekulare Ionisationsenergie auch am Beispiel von DH6Tⁱⁱ gezeigt werden.²⁹³ Hier wurde eine um 0.4 eV geringere Ionisierungsenergie gemessen, wenn die DH6T-Moleküle aufrecht auf dem Ag- oder Au- Substrat standen. Dies wurde durch die unterschiedliche Stabilisation des Radikalkations durch die Moleküle in dessen Umgebung in der horizontalen oder vertikalen Orientierung erklärt.^{294–296}

7.6 Ausblick: Berechnung der CT-Anregungsenergie

Unter Verwendung der in Kap. 4 und 7 verwendeten Verfahren kann die Energie des CT-Zustands relativ zum Grundzustand ermittelt werden. Hierzu wurde die Umgebungspolarisation des CT-Zustands für das betreffende T_6 - C_{60} -Dimer analog zu dem in Kap. 4 geschilderten Verfahren berechnet und als MM-Umgebung für eine QM/MM-Rechnung verwendet. Die molekulare Polarisierbarkeit von T_6 und C_{60} wurde durch atomzentrierte, isotrope Polarisierbarkeiten genähert. Dies stellt jedoch im Falle der amorphen Grenzfläche eine geringere Einschränkung als für die in Kap. 4 und 7 verwendeten hochsymmetrischen Systeme dar, da durch die unterschiedliche Position, Lage und Konformation der Moleküle an der amorphen Grenzfläche bereits eine anisotrope Polarisierbarkeit simuliert wird.

ⁱFür das Graphit/ T_6 (1 nm)/ C_{60} (3 nm)-Schichtsystem beträgt der gemessene VLS 0.08 ± 0.02 eV,²⁴⁴ wobei dieses System wegen der sehr geringen Schichtdicke nicht sehr gut mit den hier untersuchten Morphologien vergleichbar ist.²⁹² Somit kann davon ausgegangen werden, dass das Au/ T_6 (4.2 nm)/ C_{60} (3.7 nm)-Schichtsystem mit der horizontalen Grenzflächenmorphologie vergleichbar ist.

ⁱⁱ α - ω -Dihexyl-Sexithiophen

Horizontale Grenzfläche Die auf ADC(2)/SV(P)-Niveau berechneten Anregungsenergien von zehn verschiedenen (zufällig selektierten) Dimeren betragen zwischen 0.37 und 0.97 eV. Dies zeigt wiederum, dass nicht nur die individuellen Dipole der Donor-Akzeptor-Cluster, sondern auch die CT-Energien durch die amorphe Struktur einer Verteilung unterworfen sind. Dies ist konsistent mit der (gaußförmigen) Zustandsdichte, die für den Ladungstransport in amorphen organischen Systemen beobachtet wird.^{31,74}

Vertikale Grenzfläche Für die vertikale Grenzfläche wurden CT-Anregungsenergien für vier (zufällig selektierte) Dimere berechnet. Diese betragen zwischen 0.71 und 1.10 eV, so dass die erhaltenen Wertebereiche in beiden Morphologien vergleichbar sind.

Basierend auf den erhaltenen CT-Energien kann davon ausgegangen werden, dass keine thermische Population des CT-Zustands erfolgt, so dass ausschließlich partieller Ladungstransfer und elektronische Polarisation den VLS beeinflussen.

Um statistisch valide Aussagen über die Breite der Verteilung der CT-Zustandsenergien zu erhalten, müsste diese für eine größere Zahl von Grenzflächenkonformationen berechnet werden. Jedoch ist deren Berechnung auf dem hier gewählten Theorieniveau vergleichsweise teuer, so dass die Verwendung einer alternativen Methode zur Berechnung der CT-Energien (z.B. TD-DFT oder sogar eine semiempirische Methode wie CIS/INDO) wünschenswert wäre. Hier ist eine sorgfältige Kalibration unter Verwendung der ADC(2)-Daten nötig. Weiterhin sei darauf hingewiesen, dass die Frage nach den Eigenschaften des CT-Zustands nicht die zentrale Fragestellung dieses Kapitels darstellte. Vielmehr lag der Hauptfokus auf der Berechnung des VLS und dessen Ursache; die Berechnung der CT-Anregungsenergien diente lediglich dazu, zu verifizieren, dass der elektronische Grundzustand ausschließlich partiellen Ladungstransfercharakter aufweist.

7.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Eigenschaften der amorphen T_6 - C_{60} -Grenzfläche im Rahmen von QM/MM-Simulationen untersucht. Es wurde dabei auf den Einfluss der Orientierung von T_6 auf der C_{60} -Oberfläche eingegangen. Während die Orientierung von T_6 keinen Einfluss auf den Betrag des VLS hat, wird dessen Entstehungsmechanismus entscheidend von der T_6 -Orientierung beeinflusst: Liegen die T_6 -Moleküle flach auf der C_{60} -Oberfläche, so resultiert der Grenzflächendipol hauptsächlich aus partiellem Ladungstransfer; stehen die T_6 -Moleküle aufrecht auf der C_{60} -Oberfläche, so wird der Grenzflächendipol durch Polarisierungseffekte dominiert. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass im Falle amorpher Grenzflächen die makroskopisch messbaren Eigenschaften nicht zwangsläufig den lokalen, molekularen Eigenschaften entsprechen. Vielmehr muss eine adäquate Mittlung über viele lokale Konfigurationen erfolgen, um statistisch valide Aussagen über die Grenzflächeneigenschaften zu machen.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine QM/MM-Methode zur Berechnung der elektronischen Eigenschaften organischer Donor-Akzeptor-Grenzflächen vorgestellt. Diese basiert auf der Kombination einer zur Beschreibung der Dimer-Eigenschaften geeigneten QM-Methode mit einem polarisierbaren Kraftfeld-Ansatz (AMOEBAs-Kraftfeld) zur Berechnung der Festkörperlagerung auf MM-Niveau. Letztere kann für verschiedene elektronische Zustände (Grund- oder CT-Zustand) ermittelt und anschließend zur Polarisierung der QM-Dichte eingesetzt werden, um genauere Werte für die entsprechenden Eigenschaften (z.B. Grenzflächendipol, partieller Ladungstransfer oder Energie des CT-Excitons) zu erhalten.

Es wurden dabei die Systeme Pentacen- C_{60} , T_6 - C_{60} , TTF-TCNQ und ID583- C_{60} untersucht. Für Pentacen- C_{60} und T_6 - C_{60} wurden neben den Grenzflächendipolen im Grundzustand auch die angeregten CT-Zustände untersucht. Im Einzelnen konnte gezeigt werden, dass der Grenzflächendipol an der Pentacen- C_{60} -Grenzfläche durch Polarisierungseffekte verursacht wird, wobei diese aus dem nicht-kompensierten Quadrupolfeld von Pentacen an der Grenzfläche resultieren. Weiterhin wurde gezeigt, dass die Richtung des VLS abhängig von der Orientierung von Pentacen auf der C_{60} -Oberfläche ist: Zeigt der negative (positive) Teil des Pentacen-Quadrupols zum C_{60} , so ist die C_{60} -Seite der Grenzfläche negativ (positiv) polarisiert, was einen Vorzeichenwechsel des VLS auslöst. Neben den Grundzustandseigenschaften wurden Energetik und Kinetik des CT-Excitons an beiden Pentacen- C_{60} -Grenzflächen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Stabilisierung hauptsächlich aus der unterschiedlichen elektronischen Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch im CT-Exciton resultiert und dass die Dissoziation des CT-Excitons in freie Ladungsträger an der aufrechten Grenzfläche erfolgreich verlaufen sollte, während an der liegenden Grenzfläche die schnelle Rekombination des CT-Excitons als möglicher Verlustkanal identifiziert wurde.

Am Beispiel von TTF-TCNQ konnte auf Basis von QM-Rechnungen auf CAS-MRCI-Niveau in Kombination mit einer polarisierten MM-Umgebung gezeigt werden, dass die Stabilisierung des CT-Zustands massiv von der Umgebung und der effektiven Konjugationslänge abhängt. Der Grenzflächendipol resultiert hauptsächlich aus partiellem Ladungstransfer und es wurde als Mechanismus für die experimentell beobachtete Grenzflächenleitfähigkeit eine Selbstdotierung des Systems an Stellen mit hoher Ordnung postuliert.

Das T_6 - C_{60} -System wurde unter Verwendung zweier verschiedener amorpher Morphologien untersucht. Hier hat die Orientierung von T_6 keinen Einfluss auf die absolute Größe des VLS. Weiterhin ist die Richtung der Polarisierung (T_6 : positiv, C_{60} : negativ) konsistent mit experimentellen Daten. Jedoch wird der Mechanismus der Bildung des Grenzflächendipols stark durch die Ausrichtung der T_6 -Moleküle auf dem C_{60} -Substrat beeinflusst: Während für den planaren Fall hauptsächlich ein partieller Ladungstransfer als Ursache für den VLS auftritt, wird dieser an der stehenden Grenzfläche in erster Linie durch Polarisierung verursacht. Dies resultiert aus der hohen Polarisierbarkeit von T_6 entlang der langen Achse. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass an amorphen Grenzflächen die elektronischen Eigenschaften der einzelnen Moleküle einer gaußförmigen Verteilung unterliegen, so dass die makroskopisch gemessenen Eigenschaften immer Mittelungen über die entsprechenden Zustandsdichten darstellen.

Für ID583-C₆₀ wurde im Experiment eine Erhöhung des Füllfaktors nach dem Erhitzen des Devices über den Glaspunkt von ID583 beobachtet. In IR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass beim Tempern eine Verkippung der ID583-Moleküle um 45° an der Grenzfläche stattfand. Durch Vergleich der Dissoziationsraten in verschiedenen Morphologien konnte gezeigt werden, dass – bedingt durch die Verkippung – eine schnellere Migration des Elektrons vom CT-Exciton in den C₆₀-Festkörper stattfindet. Dies resultiert wiederum aus der geringeren Stabilisierung des CT-Excitons an der verkippten Grenzfläche und dem damit verbundenen kleineren Abstand zwischen der Energie des Elektrons an der Grenzfläche und im C₆₀-Festkörper.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass die elektronischen Eigenschaften von Donor-Akzeptor-Grenzflächen massiv durch die chemischen Eigenschaften der verwendeten Moleküle, aber auch in einem ähnlichen Umfang durch die erzeugten Grenzflächenmorphologien beeinflusst werden. Dies zeigt, dass bei der Analyse der elektronischen Eigenschaften durch UPS-, XPS-, IPES- und Raster-Kelvin-Methoden auch die Charakterisierung der Grenzflächenmorphologie nicht vergessen werden darf, da diese eine wichtige Stellschraube für das Design effizienter Bauteile darstellt. Weiterhin zeigen die hier vorgestellten Ergebnisse, dass theoretische Simulationen einen wichtigen Beitrag zur Analyse und Klassifizierung der elektronischen Effekte an organischen Grenzflächen liefern. Diese sind – bedingt durch die Größe der Effekte und zu untersuchenden Morphologien – oft experimentell nur sehr schwierig oder auch gar nicht zugänglich, sodass erst die gemeinsame theoretische *und* experimentelle Charakterisierung des betreffenden Systems ein Verständnis der Funktionsweise des Systems ermöglicht.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinen beiden Betreuern Wim Klopper und Christian Lennartz für die Betreuung dieser Arbeit bedanken.

Marcus Elstner danke ich für Unterstützung bei der Durchführung von Transportsimulationen und für die Übernahme des Korreferats.

Dank gilt auch allen Kollegen des MINOTOR-Projekts für die gute Zusammenarbeit und inspirierenden Diskussionen. Besonders hervorheben möchte ich hier Tanguy van Regemorter, Maxime Guillaume, Frédéric Castet, Luca Muccioli und Gabriele D'Avino. Lucia Verleye danke ich für die sehr gute Organisation der MINOTOR-Treffen.

Meinen BASF-Kollegen Christian Lennartz, Ansgar Schäfer, Robert Send, Imke Müller, Jan Schoeneboom, Philipp Plessow, Lars Lauke, Alexander Badinski, Sven Stodtmann, Ute Hermann, Katja Stolz, Gabi Steffen, Thomas Weiß, Gerhard Krack, Walter Maier, Jaehyung Hwang, Christian Schildknecht und Mustapha Al-Helwi danke ich für die kollegiale Zusammenarbeit, für die angenehme Arbeitsatmosphäre und auch für Diskussionen „über den Tellerrand hinaus“.

Den Admins Christian Doll, Dirk Jansen, Gregor Haberhauer und Frank Weber danke ich für ihr unermüdliches Bestreben, die Cluster am Laufen zu halten und mir auch manchmal mehr Arbeitsspeicher als eigentlich vorgesehen zur Verfügung zu stellen.

Weiterhin danke ich den iL-Kollegen Eric Mankel, Julia Maybach, Sebastian Stolz, Tobias Glaser, Milan Alt, Sebastian Beck, Janusz Schinke, Daniela Donhauser, Rebecca Saive, Michael Kröger, Michaela Sauer, Hildegard Merkle und allen, die ich vergessen habe für die super Zeit am iL!

Besonderer Dank geht an Malte Kröger für seine Hilfe bei der Einarbeitung der Korrekturen und Unterstützung beim Schreiben dieser Arbeit!

Schließlich danke ich meiner Familie für ihre Unterstützung!

... and to you if you have stuck with me until the very end.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Geburtsdatum 01. August 1984
Geburtsort Bad Dürkheim an der Weinstraße

Bildungsgang

seit 05/2009 Promotion am Karlsruher Institut für Technologie und BASF
Betreuer: Prof. Dr. Willem Klopper und
Dr. Christian Lennartz
09.04.2009 Diplom-Chemiker, Thema der Abschlussarbeit: „Simulation des
Ladungstransports an amorphen Schichten aus
1,3-Di-(9-H-Carbazol-9-yl)-benzol“
Betreuer: Prof. Dr. Bernhard Roling und
Dr. Christian Lennartz
04/2004 bis 04/2009 Philipps-Universität Marburg, Studium der Chemie (Diplom)
22.04.2004 Abitur am Leininger Gymnasium, Grünstadt

Beruflicher Werdegang

seit 05/2009 BASF SE, Forschung im Bereich organische Elektronik
08/2008 bis 04/2009 BASF SE, Diplomarbeit

Heddesheim, 20. Juli 2012

Publikationsliste

- *Fine-Tuning of Optical Properties with Salts of Discrete or Polymeric, Heterobimetallic Telluride Anions $[M_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]_{10}$ ($M = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) and $[\text{Hg}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_3]_6$* , E. Ruzin, A. Fuchs, S. Dehnen, Chem. Comm. **2006**, 46, 4796.
- *Stabilization of gold(I) and gold(III) complexes by pyridil bis3-hexamethylene-iminyl-thiosemi-carbazone: Spectroscopic, structural and computational study*, A. Castiñeiras, I. García-Santos, S. Dehnen, A. Fuchs, P. Sevillano, Dalton Trans. **2009**, 15, 2731.
- *On the Interface Dipole at the Pentacene-Fullerene Heterojunction: A Theoretical Study*, M. Linares, D. Beljonne, J. Cornil, K. Lancaster, J.-L. Brédas, S. Verlaak, A. Mityashin, P. Heremans, A. Fuchs, C. Lennartz, J. Idé, R. Méreau, P. Aurel, L. Ducasse and F. Castet, J. Chem. Phys. C **2010**, 114, 3215.
- *Charge transfer in thin films of donor-acceptor complexes studied by infrared spectroscopy*, D. Nanova, S. Beck, A. Fuchs, T. Glaser, C. Lennartz, W. Kowalsky, A. Pucci, M. Kröger, Org. El. **2012**, 13, 1237.
- *Molecular origin of differences in hole and electron mobility in amorphous Alq3 - a multiscale simulation study*, A. Fuchs, T. Steinbrecher, M. S. Mommer, Y. Nagata, M. Elstner, C. Lennartz, Phys. Chem. Chem. Phys. **2012**, 14, 4259.
- *Merocyanine/ C_{60} Planar Heterojunction Solar Cells: Effect of Dye Orientation on Exciton Dissociation and Solar Cell Performance*, A. Ojala, A. Petersen, A. Fuchs, R. Lovrincic, C. Pölking, J. Trollmann, J. Hwang, Jaehyung, C. Lennartz, H. Reichelt, H. W. Höffken, A. Pucci, P. Erk, T. Kirchartz, F. Würthner, Adv. Func. Mater. **2012**, 22, 86

Literaturverzeichnis

- [1] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 605–625.
- [2] S. W. Rick and J. Stuart, Steven, *Rev. Comp. Chem.*, 2002, **18**, 89–146.
- [3] A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Clarendon Press, Oxford, 2002.
- [4] A. Stone, *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **83**, 233 – 239.
- [5] A. Stone and M. Alderton, *Mol. Phys.*, 1985, **56**, 1047–1064.
- [6] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera and T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 6269–6271.
- [7] C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, New York, 1973.
- [8] J. Applequist, J. R. Carl and K.-K. Fung, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 2952–2960.
- [9] B. Thole, *Chem. Phys.*, 1981, **59**, 341 – 350.
- [10] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, ed. D. P. Lide, CRC PRESS, 70th edn., 1990.
- [11] P. Ren and J. W. Ponder, *J. Comput. Chem.*, 2002, **23**, 1497–1506.
- [12] F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**, 1647–1651.
- [13] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, 1999.
- [14] P. Drude, *The Theory of Optics*, Longmans, Green, and Co., New York, 1901.
- [15] F. London, *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 8b–26.
- [16] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 782–793.
- [17] R. G. Parr and R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 7512–7516.
- [18] S. W. Rick, S. J. Stuart and B. J. Berne, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 6141–6156.
- [19] T. Van Regemorter, T. Guillaume, A. Fuchs, C. Lennartz, V. Geskin, D. Beljonne and D. Cornil, *submitted to J. Chem. Theory Comput.*, 2012.
- [20] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy and J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 3902–3909.
- [21] F. Castet, P. Aurel, A. Fritsch, L. Ducasse, D. Liotard, M. Linares, J. Cornil and D. Beljonne, *Phys. Rev. B*, 2008, **77**, 115210.
- [22] D. P. McMahon and A. Troisi, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 941–946.
- [23] E. F. Valeev, V. Coropceanu, D. A. da Silva Filho, S. Salman and J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9882–9886.
- [24] J. E. Norton and J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12377–12384.
- [25] A. Klamt and G. Schuurmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1993, 799–805.
- [26] A. Klamt, *J. Chem. Phys.*, 1995, **99**, 2224–2235.
- [27] C. B. Duke and L. B. Schein, *Physics Today*, 1980, **33**, 42–48.
- [28] K. C. Kao and W. Hwang, *Electrical Transport in Solids*, Pergamon, Oxford, 1981.
- [29] F. Gutmann and L. E. Lyons, *Organic Semiconductors*, Wiley, New York 1967, Wiley, New York, 1967.
- [30] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Macmillan Publishing Co., 1982.
- [31] H. Bässler, *Phys. Status Solidi B*, 1993, **175**, 15–56.
- [32] E. Fermi, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 1926, **36**, 902–912.
- [33] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1926, **112**, 661–677.
- [34] R. J. Holmes, *Physics of Organic Semiconductors*, Wiley-VCH Verlag, 2012.

- [35] H. Ishii, A. Seko, A. Kawakami, K. Umishita, Y. Ouchi and K. Seki, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2003, p. 29.
- [36] D. Cahen and A. Kahn, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 271–277.
- [37] J. C. Slater and N. H. Frank, *Electromagnetism*, McGraw-Hill, New York, 1947.
- [38] R. Strayer, W. Mackie and L. Swanson, *Surf. Sci.*, 1973, **34**, 225 – 248.
- [39] H. Alves, A. S. Molinari, H. Xie and A. F. Morpurgo, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 574–580.
- [40] W. Schottky, *Phys. Z.*, 1940, **41**, 750.
- [41] N. F. Mott, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1939, **171**, 27–38.
- [42] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York, 2nd edn., 1981.
- [43] W. R. Salaneck, S. Stafstrom and J. L. Brédas, *J. L. Brédas*, Cambridge University Press, 1996.
- [44] H. Ishii, S. Hasegawa, D. Yoshimura, K. Sugiyama, S. Narioka, M. Sei, Y. Ouchi, K. Seki, Y. Harima and K. Yamashita, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1997, **296**, 427–444.
- [45] A. Rajagopal, C. I. Wu and A. Kahn, *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**, 2649–2655.
- [46] K. Sugiyama, D. Yoshimura, E. Ito, T. Miyazaki, Y. Hamatani, I. Kawamoto, Y. Ouchi, K. Seki and H. Ishii, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1996, **286**, 239–244.
- [47] H. Ishii, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 1998, **4**, 24.
- [48] I. G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn and Y. Hu, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**, 662–664.
- [49] T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips and D. O. Cowan, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 1974, **30**, 763–768.
- [50] C. E. Klots, R. N. Compton and V. F. Raaen, *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**, 1177–1178.
- [51] D. Jérôme, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 5565–5592.
- [52] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, 1988.
- [53] K. Wandelt and J. E. Hulse, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 1340–1352.
- [54] H. Vázquez, Y. J. Dappe, J. Ortega and F. Flores, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 144703.
- [55] H. K. H. J. Freund, in *Application of Synchrotron Radiation*, ed. W. Eberhardt, Springer, Berlin, 1995, pp. 9–60.
- [56] I. H. Campbell, S. Rubin, T. A. Zawodzinski, J. D. Kress, R. L. Martin, D. L. Smith, N. N. Barashkov and J. P. Ferraris, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, R14321–R14324.
- [57] L. Brillson, *Surf. Sci. Rep.*, 1982, **2**, 123 – 326.
- [58] W. Mönch, *Surf. Sci.*, 1994, **299-300**, 928 – 944.
- [59] L. Brillson, *Surf. Sci.*, 1994, **299-300**, 909 – 927.
- [60] 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 and F. Würthner, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 86–96.
- [61] L. Ley and M. Cardona, *Photoemission in Solids.*, Springer, Berlin, 1978-1979, vol. 1 and 2.
- [62] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer, Berlin, 2nd edn., 1996.
- [63] W. D. Grobman and E. E. Koch, *Photoemission in Solids*, Springer, Berlin, 1979, vol. 2, p. 261–298.
- [64] B. D. Ratner and D. G. Castner, *Surface Analysis - The Principal Techniques*, John Wiley & Sons Ltd, 2009.
- [65] M. L. M. Rocco, K.-H. Frank, P. Yannoulis and E.-E. Koch, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**, 6859–6864.

- [66] H. M. Meyer, T. Wagener, J. Weaver, M. Feyereisen and J. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **164**, 527 – 532.
- [67] C. Wu, Y. Hirose, H. Sirringhaus and A. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **272**, 43 – 47.
- [68] J. Pan, W. Huang, W. Chin, H. Huang and C. Mok, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1998, **88-91**, 91 – 96.
- [69] M. Nonnenmacher, M. P. O’Boyle and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**, 2921–2923.
- [70] V. May and O. Kühn, in *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [71] A. Lukyanov, *Charge transport in amorphous organic semiconductors*, 2011.
- [72] N. Karl, *Synth. Met.*, 2003, **133 - 134**, 649 – 657.
- [73] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey and J.-L. Brédas, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 926–952.
- [74] A. Fuchs, T. Steinbrecher, M. S. Mommer, Y. Nagata, M. Elstner and C. Lennartz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, –.
- [75] E. Fermi, *Nuclear Physics*, Chicago : Univ. of Chicago Press, 1951.
- [76] P. Walters, *An introduction to ergodic theory*, Springer New York, 2000.
- [77] R. A. Marcus, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1982, **74**, 7–15.
- [78] J. Jortner, 1976, **64**, 4860–4867.
- [79] P. F. Barbara, T. J. Meyer and M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 13148–13168.
- [80] W. J. Potscavage, A. Sharma and B. Kippelen, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1758–1767.
- [81] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.*, 2004, **19**, 1924 – 1945.
- [82] Heliatek, 2012, <http://www.heliatek.com/?p=1923>, Heliatek erzielt mit 10.7% Effizienz neuen Weltrekord für seine organische Tandemzelle, Abgerufen am 15.05.2012.
- [83] T. M. Clarke and J. R. Durrant, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6736–6767.
- [84] F. C. Krebs, H. Spanggard, T. Kjaer, M. Biancardo and J. Alstrup, *Mater. Sci. Eng., B*, 2007, **138**, 106.
- [85] B. Kippelen and J. L. Brédas, *Energy Environ. Sci.*, 2009, **2**, 251.
- [86] G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci and A. Labouret, *J. Mater. Res.*, 2005, **20**, 3224.
- [87] N. R. Armstrong, W. Wang, D. M. Alloway, D. Placencia, E. Ratcliff and M. Brumbach, *Macromol. Rapid Commun.*, 2009, **30**, 717–731.
- [88] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**, 183–185.
- [89] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti and A. B. Holmes, *Nature*, 1995, **376**, 498–500.
- [90] A. Ojala, H. Bürckstümmer, M. Stolte, R. Sens, H. Reichelt, P. Erk, J. Hwang, D. Hertel, K. Meerholz and F. Würthner, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 5398–5403.
- [91] J.-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil and V. Coropceanu, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1691–1699.
- [92] J. L. Bredas and G. B. Street, *Acc. Chem. Res.*, 1985, **18**, 309–315.
- [93] L. Lüer, H.-J. Egelhaaf, D. Oelkrug, G. Cerullo, G. Lanzani, B.-H. Huisman and D. de Leeuw, *Org. Electron.*, 2004, **5**, 83 – 89.
- [94] J. E. Kroeze, T. J. Savenije, M. J. W. Vermeulen and J. M. Warman, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 7696–7705.
- [95] S. Yoo, B. Domercq and B. Kippelen, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**, 5427–5429.
- [96] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 836–850.

- [97] T. Förster, *Annalen der Physik*, 1948, **437**, 55–75.
- [98] X. F. Wang, *Fluorescence Imaging Spectroscopy and Microscopy*, John Wiley and Sons, 1996.
- [99] S. De, T. Pascher, M. Maiti, K. G. Jespersen, T. Kesti, F. L. Zhang, O. Inganäs, A. Yartsev and V. Sundstrom, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8466.
- [100] T. Drori, C. X. Sheng, A. Ndobe, S. Singh, J. Holt and Z. V. Vardeny, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 037401.
- [101] I. W. Hwang, Q. H. Xu, C. Soci, B. Q. Chen, A. K. Y. Jen, D. Moses and A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 563.
- [102] A. C. Morteani, P. Sreearunothai, L. M. Herz, R. H. Friend and C. Silva, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**, 247402.
- [103] H. Ohkita, S. Cook, Y. Astuti, W. Duffy, S. Tierney, W. Zhang, M. Heeney, I. McCulloch, J. Nelson, D. D. C. Bradley and J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 3030.
- [104] D. Veldman, O. Ipek, S. C. J. Meskers, J. Sweelssen, M. M. Koetse, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, S. S. van Bavel, J. Loos and R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 7721.
- [105] S. Westenhoff, I. A. Howard, J. M. Hodgkiss, K. R. Kirov, H. A. Bronstein, C. K. Williams, N. C. Greenham and R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13653.
- [106] P. Peumans and S. R. Forrest, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **398**, 27 – 31.
- [107] T. M. Clarke, A. M. Ballantyne, J. Nelson, D. D. C. Bradley and J. R. Durrant, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 4029–4035.
- [108] L. M. Andersson and O. Inganäs, *Chem. Phys.*, 2009, **357**, 120 – 123.
- [109] S. R. Yost, L. Wang and T. Van Voorhis, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 14431–14436.
- [110] Y. Zhou, K. Tvingstedt, F. Zhang, C. Du, W. Ni, M. R. Andersson and O. Inganäs, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 3293.
- [111] J. Lee, K. Vandewal, S. R. Yost, M. E. Bahlke, L. Goris, M. A. Baldo, J. V. Manca and T. Van Voorhis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 11878.
- [112] Y. Yi, V. Coropceanu and J.-L. Brédas, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 1479–1486.
- [113] Y. Yi, V. Coropceanu and J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 15777–15783.
- [114] M. C. Scharber, D. Mülbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger and C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 789–794.
- [115] O. Treutler and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 346–354.
- [116] F. Weigend, F. Furche and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 12753–12762.
- [117] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1929, **123**, 714–733.
- [118] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 385–390.
- [119] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 1980, **58**, 1200–1211.
- [120] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098–3100.
- [121] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**, 8822–8824.
- [122] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **240**, 283 – 290.
- [123] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **242**, 652 – 660.
- [124] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler and R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.*, 1997, **97**, 119–124.
- [125] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 1057–1065.
- [126] M. Sierka, A. Hogekamp and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 9136–9148.
- [127] S. Verlaak, D. Beljonne, D. Cheyns, C. Rolin, M. Linares, F. Castet, J. Cornil and P. Heremans, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 3809–3814.

- [128] D. Holmes, S. Kumaraswamy, A. J. Matzger and K. P. C. Vollhardt, *Chem. Eur. J.*, 1999, **5**, 3399–3412.
- [129] H.-B. Bürgi, E. Blanc, D. Schwarzenbach, S. Liu, Y.-j. Lu, M. M. Kappes and J. A. Ibers, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1992, **31**, 640–643.
- [130] N. L. Allinger, Y. H. Yuh and J. H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 8551–8566.
- [131] J. H. Lii and N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 8576–8582.
- [132] J. H. Lii and N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 8566–8575.
- [133] I. Avilov, V. Geskin and J. Cornil, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 624–633.
- [134] G. D'Avino, L. Muccioli and C. Zannoni, Private Communication, 2011.
- [135] S. L. Mayo, B. D. Olafson and W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8897–8909.
- [136] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785–789.
- [137] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1372–1377.
- [138] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652.
- [139] T. Yanai, D. P. Tew and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **393**, 51 – 57.
- [140] O. A. Vydrov and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 234109.
- [141] F. Weigend and M. Häser, *Theor. Chem. Acc.*, 1997, **97**, 331–340.
- [142] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **294**, 143 – 152.
- [143] F. Weigend, A. Köhn and C. Hättig, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 3175–3183.
- [144] C. Hättig and F. Weigend, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 5154–5161.
- [145] C. Hättig and K. Hald, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 2111–2118.
- [146] O. Christiansen, P. Jørgensen and C. Hättig, *Int. J. Quantum Chem.*, 1998, **68**, 1–52.
- [147] F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 9428–9443.
- [148] B. J. Mogensen and S. Rettrup, *Int. J. Quantum Chem.*, 1992, **44**, 1045–1056.
- [149] T. D. Rasmussen, P. Ren, J. W. Ponder and F. Jensen, *Int. J. Quantum Chem.*, 2007, **107**, 1390–1395.
- [150] 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 and T. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 2549–2564.
- [151] U. C. Singh and P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.*, 1984, **5**, 129–145.
- [152] J. Aqvist and A. Warshel, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 2523–2544.
- [153] J. Kirkpatrick, V. Marcon, J. Nelson, K. Kremer and D. Andrienko, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 227402.
- [154] A. Schäfer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 5829–5835.
- [155] M. Malagoli, V. Coropceanu, D. A. da Silva Filho and J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 7490–7496.
- [156] O. Gunnarsson, H. Handschuh, P. S. Bechthold, B. Kessler, G. Ganteför and W. Eberhardt, *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **74**, 1875–1878.
- [157] N. E. Gruhn, D. A. da Silva Filho, T. G. Bill, M. Malagoli, V. Coropceanu, A. Kahn and J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 7918–7919.
- [158] J. J. Kwiatkowski, J. M. Frost and J. Nelson, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 1085–1090.
- [159] J. R. Reimers, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 9103–9109.
- [160] T. Liu and A. Troisi, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 2406–2415.
- [161] V. May and O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2nd edn., 2004.
- [162] M. L. Connolly, *J. Appl. Crystallogr.*, 1983, **16**, 548–558.
- [163] P. Eklund, A. Rao, Y. Wang, P. Zhou, K.-A. Wang, J. Holden, M. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Thin Solid Films*, 1995, **257**, 211 – 232.

- [164] J. S. Meth, H. Vanherzeele and Y. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **197**, 26 – 31.
- [165] L. Jensen and P. T. Van Duijnen, *Int. J. Quantum Chem.*, 2005, **102**, 612–619.
- [166] A. Hinderhofer, U. Heinemeyer, A. Gerlach, S. Kowarik, R. M. J. Jacobs, Y. Sakamoto, T. Suzuki and F. Schreiber, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 194705.
- [167] S.-H. Han, S. Yoo, B. Kippelen and D. Levi, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, 2011, **104**, 139–144.
- [168] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu and J. Cornil, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4971–5004.
- [169] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn and C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **162**, 165 – 169.
- [170] F. Neese, *ORCA – an ab initio, Density Functional and Semiempirical program package, Version 2.8.*, University of Bonn, 2012.
- [171] J. W. Ponder, *TINKER: Software Tools for Molecular Design, 3.9*, Washington University School of Medicine: Saint Louis, MO, 2001.
- [172] W. Humphrey, A. Dalke and K. Schulten, *J. Molec. Graphics*, 1996, **14**, 33–38.
- [173] K. Hinsen, *J. Comput. Chem.*, 2000, **21**, 79–85.
- [174] E. Jones, T. Oliphant, P. Peterson *et al.*, *SciPy: Open source scientific tools for Python*, 2001, <http://www.scipy.org/>.
- [175] S. Kang, Y. Yi, C. Kim, S. Cho, M. Noh, K. Jeong and C. Whang, *Synth. Met.*, 2006, **156**, 32 – 37.
- [176] I. Salzmann, S. Duhm, R. Opitz, R. L. Johnson, J. P. Rabe and N. Koch, *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**, 114518.
- [177] B. R. Conrad, J. Tosado, G. Dutton, D. B. Dougherty, W. Jin, T. Bonnen, A. Schuldenfrei, W. G. Cullen, E. D. Williams, J. E. Reutt-Robey and S. W. Robey, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**, 213302.
- [178] M. Linares, D. Beljonne, J. Cornil, K. Lancaster, J.-L. Bredas, S. Verlaak, A. Miyashin, P. Heremans, A. Fuchs, C. Lennartz, J. Ide, R. Mereau, P. Aurel, L. Ducasse and F. Castet, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 3215–3224.
- [179] A. K. Pandey and J.-M. Nunzi, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 213506.
- [180] S. Yoo, W. J. P. Jr., B. Domercq, S.-H. Han, T.-D. Li, S. C. Jones, R. Szoszkiewicz, D. Levi, E. Riedo, S. R. Marder and B. Kippelen, *Solid-State Electron.*, 2007, **51**, 1367 – 1375.
- [181] J. Yang and T.-Q. Nguyen, *Org. Electron.*, 2007, **8**, 566 – 574.
- [182] D. M. Nanditha, M. Dissanayake, R. A. Hatton, R. J. Curry and S. R. P. Silva, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 113505.
- [183] S. Kim, S. Park, J. Kim and S. Im, *Thin Solid Films*, 2002, **420–421**, 19 – 22.
- [184] A. Al-Mahboob, J. Sadowski, Y. Fujikawa and T. Sakurai, *Surf. Sci.*, 2009, **603**, L53 – L56.
- [185] D. B. Dougherty, W. Jin, W. G. Cullen, J. E. Reutt-Robey and S. W. Robey, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**, 023103.
- [186] L. Muccioli, G. D’Avino and C. Zannoni, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 4532–4536.
- [187] J. H. Kang, D. da Silva Filho, J.-L. Bredas and X.-Y. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**, 152115.
- [188] G. E. Thayer, J. T. Sadowski, F. Meyer zu Heringdorf, T. Sakurai and R. M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 256106.
- [189] E. Bauer, *Rep. Prog. Phys.*, 1994, **57**, 895.
- [190] R. Feynman, *The Feynman Lectures on Physics*, Addison Wesley Longman, San Francisco, 1970, vol. 2.

- [191] J. L. de Boer, S. van Smaalen, V. Petricek, M. Dusek, M. A. Verheijen and G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **219**, 469 – 472.
- [192] K. Itaka, M. Yamashiro, J. Yamaguchi, M. Haemori, S. Yaginuma, Y. Matsumoto, M. Kondo and H. Koinuma, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 1713–1716.
- [193] S. Verlaak, C. Rolin and P. Heremans, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 139–150.
- [194] P. Sullivan and T. Jones, *Org. Electron.*, 2008, **9**, 656 – 660.
- [195] D. Cheyns, H. Gommans, M. Odijk, J. Poortmans and P. Heremans, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2007, **91**, 399 – 404.
- [196] N. Koch, *ChemPhysChem*, 2007, **8**, 1438–1455.
- [197] S. Verlaak and P. Heremans, *Phys. Rev. B*, 2007, **75**, 115127.
- [198] T. Siegrist, C. Kloc, J. H. Schön, B. Batlogg, R. C. Haddon, S. Berg and G. A. Thomas, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 1732–1736.
- [199] S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 2004, **25**, 1463–1473.
- [200] S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 2006, **27**, 1787–1799.
- [201] M. O. Sinnokrot and C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 10200–10207.
- [202] P. Hobza, H. L. Selzle and E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 18790–18794.
- [203] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev and C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 10887–10893.
- [204] R. L. Jaffe and G. D. Smith, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 2780–2788.
- [205] L. Wang, G. M. Rangger, L. Romaner, G. Heimel, T. Bucko, Z. Ma, Q. Li, Z. Shuai and E. Zojer, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 3766–3775.
- [206] D. Cornil, Y. Olivier, V. Geskin and J. Cornil, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 1143–1148.
- [207] M. L. Sushko and A. L. Shluger, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 2228–2236.
- [208] L. Romaner, G. Heimel, C. Ambrosch-Draxl and E. Zojer, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 3999–4006.
- [209] A. E. Reed, R. B. Weinstock and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 735–746.
- [210] J. H. Kang and X.-Y. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**, 3248–3250.
- [211] D. B. Dougherty, W. Jin, W. G. Cullen, G. Dutton, J. E. Reutt-Robey and S. W. Robey, *Phys. Rev. B*, 2008, **77**, 073414.
- [212] T. M. Halasinski, D. M. Hudgins, F. Salama, L. J. Allamandola and T. Bally, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 7484–7491.
- [213] E. Heinecke, D. Hartmann, R. Müller and A. Hese, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 906–911.
- [214] A. Hinderhofer, U. Heinemeyer, A. Gerlach, S. Kowarik, R. M. J. Jacobs, Y. Sakamoto, T. Suzuki and F. Schreiber, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 194705.
- [215] A. Opitz, J. Wagner, W. Brütting, I. Salzmann, N. Koch, J. Manara, J. Pflaum, A. Hinderhofer and F. Schreiber, *IEEE J. Sel. Topics in Quantum Electron.*, 2010, **16**, 1707–1717.
- [216] T. Liu and A. Troisi, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 2406–2415.
- [217] Y. Zheng, S. K. Pregler, J. D. Myers, J. Ouyang, S. B. Sinnott and J. Xue, *J. Vac. Sci. Technol., B*, 2009, **27**, 169–179.
- [218] F. Wudl, G. M. Smith and E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. D*, 1970, –.
- [219] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka and J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 948–949.
- [220] F. Wudl, D. Wobschall and E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 670–672.
- [221] M. Bendikov, F. Wudl and D. F. Perepichka, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4891–4946.
- [222] M. R. Bryce, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 11.
- [223] M. B. Nielsen, C. Lomholt and J. Becher, *Chem. Soc. Rev.*, 2000, **29**, 153.

- [224] M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 589.
- [225] J. L. Segura and N. Martín, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 1372.
- [226] T. Mori, *Chem. Lett.*, 2011, **40**, 428–434.
- [227] R. N. Compton and C. D. Cooper, *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, 4325–4329.
- [228] E. C. M. Chen and W. E. Wentworth, *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**, 3183–3191.
- [229] J. S. Chappell, A. N. Bloch, W. A. Bryden, M. Maxfield, T. O. Poehler and D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 2442–2443.
- [230] E. Tsiperman, J. Y. Becker, V. Khodorkovsky, A. Shames and L. Shapiro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 4015–4018.
- [231] R. Yuge, A. Miyazaki, T. Enoki, K. Tamada, F. Nakamura and M. Hara, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 6894–6901.
- [232] D. Nanova, S. Beck, A. Fuchs, T. Glaser, C. Lennartz, W. Kowalsky, A. Pucci and M. Kröger, *Org. Electron.*, 2012, asap.
- [233] J. Fraxedas, S. Molas, A. Figueras, I. Jiménez, R. Gago, P. Auban-Senzier and M. Goffman, *J. Solid State Chem.*, 2002, **168**, 384 – 389.
- [234] C. Rojas, J. Caro, M. Grioni and J. Fraxedas, *Surf. Sci.*, 2001, **482–485, Part 1**, 546 – 551.
- [235] S. Braun, X. Liu, W. Salaneck and M. Fahlman, *Org. Electron.*, 2010, **11**, 212 – 217.
- [236] C. Baetz, H. Ehrenberg and H. Fuess, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 5764–5770.
- [237] T. Hasegawa and J. Takeya, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2009, **10**, 024314.
- [238] R. J. Murdey and W. R. Salaneck, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44**, 3751–3756.
- [239] R. J. Murdey, unpublished.
- [240] M. J. G. Peach, A. J. Cohen and D. J. Tozer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 4543–4549.
- [241] I. Bruder, A. Ojala, C. Lennartz, S. Sundarraaj, J. Schöneboom, R. Sens, J. Hwang, P. Erk and J. Weis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2010, **94**, 310 – 316.
- [242] M. Knufer and J. Fink, *Synth. Met.*, 2004, **141**, 21 – 27.
- [243] C. She, J. E. McGarrah, S. J. Lee, J. L. Goodman, S. T. Nguyen, J. A. G. Williams and J. T. Hupp, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 8182–8186.
- [244] R. Wang, H. Y. Mao, H. Huang, D. C. Qi and W. Chen, *J. Appl. Phys.*, 2011, **109**, 084307.
- [245] L. Romaner, G. Heimel and E. Zojer, *Phys. Rev. B*, 2008, **77**, 045113.
- [246] N. M. Kronenberg, M. Deppisch, F. Würthner, H. W. A. Lademann, K. Deing and K. Meerholz, *Chem. Commun.*, 2008.
- [247] *Colorants for non-textile Applications*, ed. H. S. Freeman and A. T. Peters, Elsevier Science B.V., First Edition edn., 2000.
- [248] H. Zollinger, *Color Chemistry*, VCHA and Wiley-VCH, Third Edition edn., 2003.
- [249] P. Gregory, *High Technology Application of Organic Colorants*, Plenum, New York, 1991.
- [250] Mireille and Blanchard-Desce, *C. R. Phys.*, 2002, **3**, 439 – 448.
- [251] F. Würthner, R. Wortmann and K. Meerholz, *ChemPhysChem*, 2002, **3**, 17–31.
- [252] T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauranen, K. Clays and A. Persoons, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 2175–2189.
- [253] S. R. Marder and J. W. Perry, *Adv. Mater.*, 1993, **5**, 804–815.
- [254] N. M. Kronenberg, V. Steinmann, H. Bürckstümmer, J. Hwang, D. Hertel, F. Würthner and K. Meerholz, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 4193–4197.

- [255] H. Bürckstümmer, E. V. Tulyakova, M. Deppisch, M. R. Lenze, N. M. Kronenberg, M. Gsänger, M. Stolte, K. Meerholz and F. Würthner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 11628–11632.
- [256] J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida and S. R. Forrester, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 66–71.
- [257] H. Bürckstümmer, N. M. Kronenberg, M. Gsänger, M. Stolte, K. Meerholz and F. Würthner, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 240–243.
- [258] *The Physics of Fullerene-Based and Fullerene-Related Materials*, ed. W. Andreoni, Springer Netherlands, 2000.
- [259] C. L. Braun, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 4157–4161.
- [260] A. Petersen, A. Ojala, T. Kirchartz, T. A. Wagner, F. Würthner and U. Rau, unpublished.
- [261] S. Beckmann, K.-H. Etzbach, P. Krämer, K. Lukaszuk, R. Matschiner, A. J. Schmidt, P. Schuhmacher, R. Sens, G. Seybold, R. Wortmann and F. Würthner, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 536–541.
- [262] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen - Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden*, Elsevier GmbH, München, 2004.
- [263] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 966–978.
- [264] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 872–877.
- [265] Y. Ooyama, Y. Shimada, S. Inoue, T. Nagano, Y. Fujikawa, K. Komaguchi, I. Imae and Y. Harima, *New J. Chem.*, 2011, **35**, 111–118.
- [266] Y. Ooyama, Y. Shimada, A. Ishii, G. Ito, Y. Kagawa, I. Imae, K. Komaguchi and Y. Harima, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2009, **203**, 177 – 185.
- [267] Y. Hao, X. Yang, J. Cong, H. Tian, A. Hagfeldt and L. Sun, *Chem. Commun.*, 2009, 4031–4033.
- [268] J. Sakai, T. Taima and K. Saito, *Org. Electron.*, 2008, **9**, 582 – 590.
- [269] J. Sakai, T. Taima, T. Yamanari and K. Saito, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2009, **93**, 1149 – 1153.
- [270] A. R. Murphy and J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1066–1096.
- [271] D. Fichou, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 571–588.
- [272] G. Horowitz, B. Bacht, A. Yassar, P. Lang, F. Demanze, J.-L. Fave and F. Garnier, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 1337–1341.
- [273] A. Yassar, G. Horowitz, P. Valat, V. Wintgens, M. Hmyene, F. Deloffre, P. Srivastava, P. Lang and F. Garnier, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 9155–9159.
- [274] S. Ikeda, K. Saiki, K. Tsutsui, T. Edura, Y. Wada, H. Miyazoe, K. Terashima, K. Inaba, T. Mitsunaga and T. Shimada, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 251905.
- [275] S. Ikeda, K. Saiki, Y. Wada, K. Inaba, Y. Ito, H. Kikuchi, K. Terashima and T. Shimada, *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**, 084313.
- [276] J. Mu, Z. Chen and T. Luong, *J. Mater. Process. Technol.*, 2009, **209**, 1491 – 1494.
- [277] Y. Ge and J. E. Whitten, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **448**, 65 – 69.
- [278] M. A. Loi, E. da Como, F. Dinelli, M. Murgia, R. Zamboni, F. Biscarini and M. Muccini, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 81–85.
- [279] H. Huang, W. Chen, L. Chen, H. L. Zhang, X. S. Wang, S. N. Bao and A. T. S. Wee, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 023105.
- [280] W. Chen, H. Huang, A. Thye and S. Wee, *Chem. Commun.*, 2008, –.
- [281] R. Marks, M. Muccini, E. Lunedi, R. Michel, M. Murgia, R. Zamboni, C. Taliani, G. Horowitz, F. Garnier, M. Hopmeier, M. Oestreich and R. Mahrt, *Chem. Phys.*, 1998, **227**, 49 – 56.
- [282] S. Siegert, F. Vogeler, C. M. Marian and R. Weinkauff, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, –.

- [283] J. S. de Melo, L. M. Silva, L. G. Arnaut and R. S. Becker, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 5427–5433.
- [284] H. Chosrovian, S. Rentsch, D. Grebner, D. Dahm, E. Birckner and H. Naarmann, *Synth. Met.*, 1993, **60**, 23 – 26.
- [285] D. Grebner, M. Helbig and S. Rentsch, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 16991–16998.
- [286] C. Videlot, A. E. Kassmi and D. Fichou, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2000, **63**, 69 – 82.
- [287] R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard and R. M. Fleming, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**, 121–123.
- [288] J. Roncali, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 711–738.
- [289] N. Noma, T. Tsuzuki and Y. Shirota, *Adv. Mater.*, 1995, **7**, 647–648.
- [290] P. Liu, Q. Li, M. Huang, W. Pan and W. Deng, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 213501.
- [291] C. Uhrich, R. Schueppel, A. Petrich, M. Pfeiffer, K. Leo, E. Brier, P. Kilickiran and P. Baeuerle, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 2991–2999.
- [292] E. Makell, Universität Darmstadt, Private Communication.
- [293] S. Duhm, G. Heimel, I. Salzmann, H. Glowatzki, R. L. Johnson, A. Vollmer, J. P. Rabe and N. Koch, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 326–332.
- [294] R. Friedlein, X. Crispin, M. Pickholz, M. Keil, S. Stafström and W. Salaneck, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **354**, 389 – 394.
- [295] H. Fukagawa, H. Yamane, T. Kataoka, S. Kera, M. Nakamura, K. Kudo and N. Ueno, *Phys. Rev. B*, 2006, **73**, 245310.
- [296] J. Ivanco, F. P. Netzer and M. G. Ramsey, *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**, 103712.