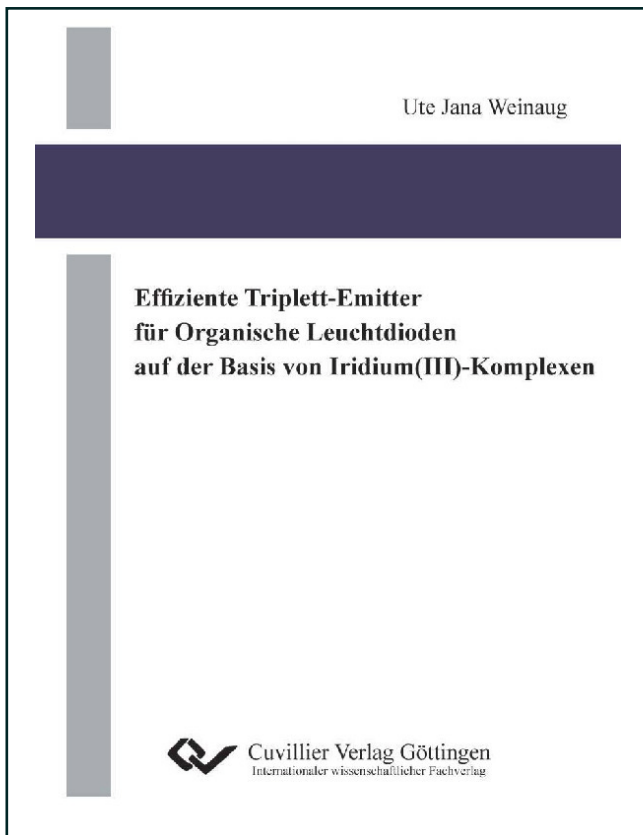




Ute Jana Weinaug (Autor)

Effiziente Triplett-Emitter für Organische Leuchtdioden auf der Basis von Iridium(III)-Komplexen



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/874>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

2 Grundlagen

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung von Veränderungen des Emissionsspektrums von Iridium(III)-Komplexen in Hinblick auf die Anwendungen in Organischen Leuchtdioden (OLEDs). Grundlegende theoretische Aspekte von Elektronenübergängen werden in diesem Kapitel umrissen. Nach einer kurzen Einführung zum Aufbau von Molekülen aus quantenmechanischer Sicht werden die wichtigsten Parameter zur Beschreibung der photophysikalischen Eigenschaften der synthetisierten Moleküle definiert. Das zentrale Thema „OLED“ wird in diesem Kapitel in Hinblick auf die Funktionsweise, den Aufbau und die Eigenschaften der Materialien behandelt.

2.1 Quantenmechanische Beschreibung von Molekülen

2.1.1 Die SCHRÖDINGER-Gleichung

Die Grundlage der Quantenmechanik bildet die SCHRÖDINGER-Gleichung (Gleichung (1)). Die Wellenfunktionen Ψ als Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung ist eine Funktion der Koordinaten eines Teilchens, die alle Informationen über dessen Ort und seine Bewegung enthält [15].

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Der HAMILTON-Operator H (auch Energie-Operator genannt) wirkt auf die Wellenfunktion Ψ . E ist der Eigenwert der dazugehörigen (nun Eigenfunktion genannten) Wellenfunktion Ψ mit dem dazugehörigen HAMILTON-Operator [15,16]. In der in Gleichung (1) gezeigten,

als zeitunabhängig bezeichneten SCHRÖDINGER-Gleichung wird die Abhängigkeit des Teilchens von der Zeit vernachlässigt.

Eine weitere Vereinfachung der SCHRÖDINGER-Gleichung liegt in der BORN-OPPENHEIMER-Näherung. Sie erlaubt die Trennung von Elektronen- und Kernbewegungen. Die BORN-OPPENHEIMER-Näherung geht davon aus, dass sich die Elektronen aufgrund ihrer wesentlich geringeren Masse viel schneller bewegen als die Kerne. Die Kerne werden als ruhend betrachtet und die Energie des auf dieser Näherung beschriebenen Systems hängt nur von den Koordinaten der Elektronen ab [16].

Für einfache Systeme wie dem Wasserstoffatom lässt sich die SCHRÖDINGER-Gleichung lösen. Davon ausgehend können Fragestellungen wie die Gestalt der Orbitale, die Quantenzahlen und der Drehimpuls erklärt und veranschaulicht werden [15]. Auch für die Beschreibung weiterer einfacher Systeme ist die SCHRÖDINGER-Gleichung lösbar:

- das Teilchen im Kasten,
- das Teilchen im kugelsymmetrischen COULOMB-Potential am Beispiel des Wasserstoffatoms,
- die Potentialbarriere, die den Tunneleffekt beschreibt,
- das harmonische Potential (harmonischer Oszillator) und das MORSE-Potential.

Bezogen auf die Untersuchungen an OLEDs basieren beispielsweise Erklärungen zu Emissionseigenschaften und Ladungstransportphänomenen auf der SCHRÖDINGER-Gleichung.

2.1.2 Atom- und Molekülorbitale

Auf ein Atom angewendet beschreibt die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung Ψ die Atomorbitale, die durch drei Quantenzahlen n , l und m charakterisiert sind. Die Hauptquantenzahl n bestimmt das Energieniveau des Elektrons im betrachteten Atomorbital, der Betrag des Drehimpulses ist durch die Drehimpulsquantenzahl l gegeben und die Orientierung des Drehimpulses im Raum gibt die Bahndrehimpulsquantenzahl m an. Die das Atomorbital beschreibende Wellenfunktion Ψ ist nur vom Abstand r des Elektrons zum Kern abhängig [16,17]. Neben den drei Quantenzahlen n , l und m wird ein Elektron durch seine Spinquantenzahl m_s bestimmt, die dessen inneren Drehimpuls beschreibt [15].

Auf ein zweiatomiges Molekül übertragen, müssen die Wechselwirkungen der Atomorbitale untereinander berücksichtigt werden. Die Voraussetzung für eine chemische Bindung zwischen zwei Atomen zur Bildung eines Moleküls ist die Überlappung ihrer Atomorbitale Ψ , die durch das Überlappungsintegral S_{ba} angegeben wird (Gleichung (2)).

$$S_{ba} = \int \Psi_b^* \Psi_a dV \quad (2)$$

S_{ba} beschreibt das Maß der gegenseitigen Durchdringung der beiden Wellenfunktionen Ψ_a und Ψ_b im Volumenelement dV und hängt vom Atomabstand r und der gegenseitigen Orientierung der beiden Atomorbitale ab [17,18].

Die Linearkombination von zwei Atomorbitalen ergibt zwei Molekülorbitale (MO), welche die Überlappungseigenschaften der Atomorbitale und die COULOMB-Anziehung der Elektronen berücksichtigen. Entsprechend der positiven bzw. negativen Überlappung ihrer Atomorbitale werden die Molekülorbitale als bindend bzw. antibindend bezeichnet [17]. Das bindende σ -MO wird energetisch um den Betrag der Bindungsenergie abgesenkt, während das antibindende σ^* -MO um denselben Energiebetrag angehoben wird (s. Abbildung 1). Die Besetzung mit Elektronen erfolgt immer zuerst in den energetisch tieferliegenden σ -MOs nach der HUNDSchen Regel. So wird das höchste besetzte Molekülorbital als HOMO (*engl. highest occupied molecular orbital*) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital als LUMO (*engl. lowest unoccupied molecular orbital*) bezeichnet. Spricht man von einem Molekül im angeregten Zustand, so sind Elektronen aus bindenden, besetzten MOs heraus in energetisch höher liegende, antibindende MOs, die zuvor unbesetzt waren, angehoben worden [17].

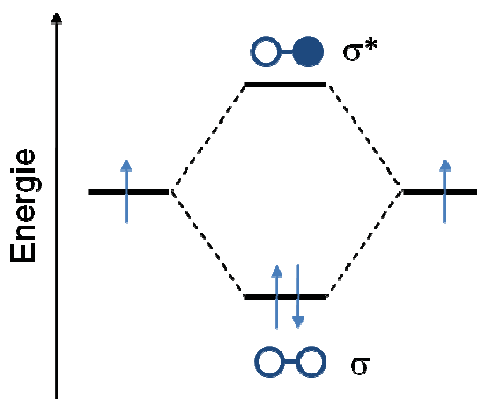


Abbildung 1 Molekülorbitalschema des Wasserstoffmoleküls H_2 .

Bei der Besetzung der MOs kann nach dem PAULI-Prinzip jede Verteilung der Elektronen eines Moleküls auf die möglichen, durch die Spindrehimpulsquantenzahl m_s beschriebenen Spinzustände jeweils nur einer bestimmten Konfiguration zugeordnet werden [18]. Unter Berücksichtigung der Spinfunktionen α und β der Elektronen entstehen durch Multiplikation mit dem Molekülorbital zwei Spinorbitale pro Molekülorbital. Die Orientierung der Spins kann gepaart oder parallel sein, wodurch sich der Gesamtspin S unterscheidet, aus dem nach Gleichung (3) die Multiplizität M des Zustands bestimmt wird [15,18].

$$M = 2S + 1 \quad (3)$$

Bei gepaarten Spins hebt sich der resultierende Gesamtspin S zu null auf [15]. Über die Multiplizität M wird diese Konfiguration als Singulett-Zustand beschrieben. Liegen die Spins parallel vor, so ist ihr resultierender Gesamtspin von null verschieden [15]. Bei einem Gesamtspin von $S=1$ ergeben sich nach Gleichung (3) drei mögliche Konfigurationen, die dem Triplett-Zustand entsprechen. Unterschiede in den Triplett-Konfigurationen eines Moleküls werden durch verschiedene COULOMB-Wechselwirkungen sowie abweichende räumliche Verteilungen der Elektronen hervorgerufen, die zu Differenzen in der Energie der Konfigurationen führen [15,19,20].

2.2 Beschreibung von Elektronenübergängen in Molekülen

In dieser Arbeit wird der Begriff Elektronenübergang auf die Aufnahme und Abgabe von Photonen mit daraus resultierender Anregung und Relaxation von Elektronen in Molekülen und Komplexen bezogen. Die physikalischen Grundlagen zur Beschreibung von Elektronenübergängen stehen im Mittelpunkt dieses Kapitels.

2.2.1 Intensität von Elektronenübergängen

Die Voraussetzung für den Übergang eines Elektrons zwischen zwei Zuständen eines Atoms oder Moleküls infolge einer Absorption ist die Wechselwirkung des Lichtes mit dem sogenannten Übergangsmoment U_{ki} zwischen den durch die Wellenfunktion Ψ_i des Grundzustands und durch die Wellenfunktion Ψ_k des angeregten Zustands beschriebenen Zuständen i und k des Atoms oder Moleküls (Gleichung (4)) [18].

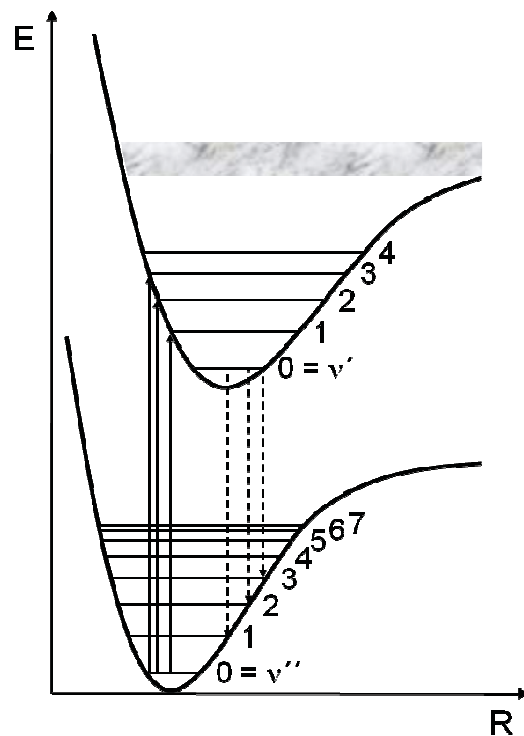
$$U_{ki} = \langle \Psi_k | U | \Psi_i \rangle \quad (4)$$

U ist ein Operator, der bei der Beschreibung von Elektronenübergängen dem elektrischen Dipolmoment entspricht. Da Dipolmomente Vektoreigenschaften besitzen, ist das Übergangsmoment U_{ki} richtungsabhängig [18]. Das elektrische Übergangsmoment U_{ki} beschreibt folglich die Intensität des Elektronenübergangs bei der Wechselwirkung mit Licht.

Zusätzlich zu den Elektronenübergängen sind sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand Schwingungszustände an den Übergängen beteiligt [18]. Im folgenden Kapitel werden die Faktoren, die der Verteilung der Intensität auf die einzelnen Schwingungszustände von Grundzustand und angeregten Zuständen zugrunde liegen, eingehender vorgestellt.

2.2.2 Das FRANCK-CONDON-Prinzip

Die Verteilung der gesamten Intensität des elektronischen Übergangs auf verschiedene vibronische Übergänge wird auf der Grundlage des FRANCK-CONDON-Prinzips beschrieben [21-23]. Der anschaulichen Beschreibung wird die BORN-OPPENHEIMER-Näherung zugrunde gelegt. Sie besagt, dass die Bewegung der Kerne im Vergleich zur Bewegung der Elektronen vernachlässigbar langsam ist (s. Abschnitt 2.1). Die Anregung der Elektronen erfolgt demnach viel schneller, als die Kerne der Richtungsänderung und somit der neuen Ladungsverteilung entsprechend der Geometrie des angeregten Zustands folgen können. Der wahrscheinlichste Übergang ist daher der, bei dem die Kernwellenfunktion des angeregten Zustands gegenüber der Kernwellenfunktion des Grundzustands die geringste Änderung erfährt (Schema 3) [18].



Schema 3 Darstellung der Absorptions- und Emissionsübergänge nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip: Die Abzisse spiegelt den Gleichgewichtsabstand R der Kerne wieder, die Ordinate gibt die Energie E an [24].

Nach Schema 3 sind sogenannte „vertikale Übergänge“ der Elektronen am wahrscheinlichsten. Breitbandige Elektronenspektren kommen demnach zustande, wenn sich

die Kernabstände R im Grundzustand und im angeregten Zustand unterscheiden. Die Absorption findet dann aus dem Schwingungsgrundzustand ($v'' = 0$) des elektronischen Grundzustands in die entsprechend höher liegenden Schwingungszustände (Bsp. $v' = 3$) des elektronisch angeregten Zustands statt. Das Absorptionsspektrum wird dadurch breitbandiger. Bei der Emission herrschen ähnliche Verhältnisse vor: Aus dem Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustands ($v' = 0$) findet ein vertikaler Übergang in einen der Schwingungszustände des Grundzustands statt (Bsp. $v'' = 1$).

Werden dagegen schmalbandige Elektronenspektren erhalten, so ist die Geometrieänderung zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand gering. Anhand der Breite der Elektronenspektren, die als Halbwertsbreite (*engl. full width at half maximum*, FWHM) angegeben wird, ist somit eine Angabe zur Geometrieänderung der am Elektronenübergang beteiligten Zustände möglich.

Das FRANCK-CONDON-Prinzip erklärt folglich das Zusammenspiel zwischen elektronischen Übergängen und Schwingungsübergängen als Folge der verminderten Bewegung der Kerne. Zur quantitativen Beschreibung des Elektronenübergangs müssen die an diesem Übergang beteiligten Übergangsdipolmomente U des elektronischen Übergangs und des Schwingungsübergangs nach Gleichung (4) berücksichtigt werden. Die zweite Komponente zur Darstellung eines Schwingungsübergangs ist das Überlappungsintegral $S_{v'v}$ (Gleichung (2)) als Maß für die gegenseitige Wechselwirkung der an dem Schwingungsübergang beteiligten Wellenfunktionen Ψ_v und $\Psi_{v'}$ unter Berücksichtigung des Kernabstands R (Gleichung (5)) [15,18]:

$$S_{v'v} = \int \Psi_{v'}^*(R) \Psi_v(R) dV \quad (5)$$

Es kann als Maß für die Ähnlichkeit der Kernanordnung der beiden an dem Übergang zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem elektronischen angeregten Zustand beteiligten Schwingungswellenfunktionen betrachtet werden.

Die Intensität des Übergangs nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip wird durch das Quadrat der Übergangsmomente bestimmt. Die Intensität ist daher auch proportional zum Quadrat des Überlappungsintegrals $S_{v'v}$ der am Übergang vom Schwingungsniveau v des elektronischen Grundzustands in das Niveau v' des angeregten elektronischen Zustands beteiligten Wellenfunktionen, das als FRANCK-CONDON-Faktor bezeichnet wird [15,18].