

**Über den Einfluss des Sauerstoffs auf die elektrische
Leitfähigkeit und Photostabilität von dünnen Filmen
 π -konjugierter Verbindungen**

DISSERTATION

**der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen**

**zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften**

2001

vorgelegt von

Larry Lüer

Tag der mündlichen Prüfung:

23.3.2001

Dekan:

Professor Dr. H.-G. Probst

1. Berichterstatter

Professor Dr. D. Oelkrug

2. Berichterstatter

Professor Dr. G. Gauglitz

Danksagung

Meinem verehrten Lehrer, Prof. Dr. D. Oelkrug, für die aufregende Zeit, das angenehme Arbeitsklima, das stete Interesse an den Ergebnissen, aber auch für die gewährten Freiheiten und die Möglichkeit, eigene Ideen in die Praxis umzusetzen.

Dr. H.-J. Egelhaaf, für die gute Betreuung und die vielen klärenden Diskussionen.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises Oelkrug für das angenehme Klima, die gute Zusammenarbeit und die gelungenen gemeinsamen Ausflüge.

Prof. Dr. M. Hanack für die Ermöglichung der erfolgreichen Kooperation.

Dr. G. Winter für die Bereitstellung der in 2,3-Stellung substituierten Phthalocyanine und Naphthalocyanine und die Messung einiger Reaktionsspektren.

Dr. P. Haisch für die Bereitstellung des unsubstituierten angularen Naphthalocyanins.

Dr. H. Heckmann für die Bereitstellung der in 1,4-Stellung substituierten Phthalocyanine.

Prof. Dr. G. Gauglitz für die Beschäftigung als Programmierer, der ich die Expertise in Datenbankprogrammierung und Prozessautomation verdanke.

Allen Beteiligten meiner musikalischen Projekte (*Wednesday Brains*, *Tüüfu 68*, *Bretzel Killing Machine*, *Schlichter*, *Panamanic*, *Caacrinolas*) für die gute Musik und die schöne Zeit.

INHALTSANGABE

1	Einleitung	7
2	Theorie	12
2.1	QUANTENMECHANISCHE BESCHREIBUNG VON ZUSTÄNDEN	12
2.1.1	<i>Schrödingergleichung</i>	12
2.1.2	<i>LCAO-MO- Methode</i>	13
2.1.3	<i>Hückel-Näherung</i>	15
2.1.4	<i>Orbitale, Konfigurationen und Zustände</i>	16
2.1.5	<i>Semi-empirische Näherungsverfahren</i>	17
2.2	ELEKTRONISCHE ÜBERGÄNGE IM VAKUUM	18
2.2.1	<i>Übergangsmoment: Störungsrechnung</i>	18
2.2.2	<i>Übergangsenergien</i>	19
2.2.3	<i>Vibronische Zustände</i>	20
2.3	ELEKTRONISCHE ÜBERGÄNGE IN KONDENSIRTER PHASE	22
2.3.1	<i>Optische Absorption in Lösung</i>	22
2.3.2	<i>Optische Absorption im Festkörper</i>	24
2.3.2.1	Energieniveaus im Festkörper	24
2.3.2.2	Das molekulare Excitonenmodell	26
2.3.2.3	Charge-Transfer-Excitonen	29
2.4	ELEKTRONISCHE WECHSELWIRKUNG π -KONJUGIRTER MOLEKÜLE MIT AKZEPTOREN UND DONOREN	30
2.4.1	<i>Charge-Transfer-Komplexe</i>	31
2.4.2	<i>Exciplexe</i>	33
2.5	DESAKTIVIERUNG PRIMÄRER ANREGUNGSZUSTÄNDE	35
2.5.1	<i>Desaktivierung in neutrale Zustände</i>	35
2.5.2	<i>Erzeugung freier Ladungsträger</i>	37
2.5.3	<i>Abhängigkeit der Ladungsträgerausbeute von elektrischem Feld und Einstrahlwellenlänge nach Onsager</i>	39
2.6	DIFFUSION VON SAUERSTOFF IN KONDENSIRTER MATERIE	42
2.6.1	<i>Ladungstransport in organischen Filmen</i>	44

3	<i>Experimenteller Teil</i>	46
3.1	MATERIALIEN	46
3.1.1	<i>Oligo(phenylenvinylene)</i>	46
3.1.2	<i>Oligothiophene</i>	46
3.1.3	<i>Titanylphthalocyanine und -naphthalocyanine</i>	47
3.2	SUBSTRATE	48
3.3	FILMPRÄPARATION	49
3.3.1	<i>Vakuumsublimation</i>	49
3.3.2	<i>Spin Coating</i>	50
3.4	OPTISCHE UNTERSUCHUNGEN	51
3.4.1	<i>UV-Vis-Spektroskopie</i>	51
3.4.2	<i>Fluoreszenzspektroskopie</i>	51
3.5	ELEKTRISCHE MESSUNGEN	52
3.5.1	<i>Messung der Photoleitfähigkeit</i>	52
3.5.2	<i>Photoaktionsspektren</i>	54
3.5.3	<i>Quantenchemische Rechnungen</i>	55
3.5.3.1	Geometrische Optimierung	55
3.5.3.2	Übergangsenergien	56
4	<i>Ergebnisse</i>	57
4.1	OPTISCHE ABSORPTION UND FLUORESZENZ π -KONJUGIERTER MOLEKÜLE	57
4.1.1	<i>Absorption und Fluoreszenz π-konjugierter Moleküle in Lösung</i>	58
4.1.1.1	<i>Oligo(phenylenvinylene)</i>	58
4.1.1.2	<i>Oligothiophene</i>	60
4.1.1.3	<i>substituierte Titanylphthalocyanine</i>	60
4.1.1.4	<i>Modellierung optischer Absorption: Quantenchemische Rechnungen</i>	62
4.1.2	<i>Spektren π-konjugierter Moleküle in dünnen Filmen</i>	70
4.1.2.1	<i>Oligo(phenylenvinylene)</i>	70
4.1.2.2	<i>Oligothiophene</i>	71
4.1.2.3	<i>Substituierte Titanylphthalocyanine</i>	71
4.1.2.3.1	<i>Einfluss der Präparationsbedingungen auf die Morphologie der Filme</i>	75

4.2	DUNKELLEITFÄHIGKEIT VON TITANYLPHTHALOCYANINEN	78
4.2.1	<i>Dunkelleitfähigkeit als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks</i>	79
4.2.2	<i>Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit</i>	80
4.2.2.1	Temperaturabhängigkeit im Vakuum	80
4.2.2.2	Temperaturabhängigkeit unter O ₂	82
4.2.3	<i>Substituenteneinfluss auf Energieniveaus</i>	87
4.2.3.1	Gemischt dotierte organische Halbleiter.....	89
4.2.4	<i>Dunkelleitfähigkeit während Sorption/Desorption von Sauerstoff</i> . 97	
4.3	PHOTOLEITFÄHIGKEIT	100
4.3.1	<i>Photoleitfähigkeit im stationären Zustand</i>	101
4.3.1.1	Phthalocyanine	101
4.3.2	<i>Zeitabhängigkeit der Photoleitfähigkeit</i>	102
4.3.2.1	Zeitabhängigkeit der Photoleitfähigkeit bei Änderung der Sauerstoffkonzentration	102
4.3.2.1.1	Substituierte Phthalocyanine	102
4.3.2.1.2	Oligothiophene.....	107
4.3.2.1.3	Oligo(phenylenvinylene)	109
4.3.2.2	Zeitliche Veränderung der Photoleitfähigkeit bei konstanter Sauerstoffkonzentration	111
4.3.2.2.1	Oligothiophene.....	111
4.3.2.2.2	Oligo(phenylenvinylene)	114
4.3.2.3	Diskussion	115
4.4	PHOTOCHEMIE VON SUBSTITUIERTEN TITANYLPHTHALOCYANINEN ...	121
4.4.1	<i>Photochemie von substituierten Titanylphthalocyaninen in Lösung</i> <i>121</i>	
4.4.1.1	Abhängigkeit der Quantenausbeute von den Konzentrationen 128	
4.4.1.2	Abhängigkeit der Quantenausbeute vom Substitutionsmuster 132	
4.4.2	<i>Photochemie von substituierten Titanylphthalocyaninen in dünnen Filmen</i> 133	
5	Zusammenfassung	139
6	Literatur	143

1 Einleitung

Schichten aus organischen π -konjugierten Materialien sind attraktiv für Anwendungen aus der Optoelektronik, insbesondere für die Xerographie¹, Anzeigetechnik^{2,3}, Solarenergiekonversion^{4,5,6} und für die Lasertechnik⁷. Organische Systeme bieten gegenüber den früher verwendeten anorganischen Systemen eine Reihe Vorteile.

1) Die Synthese organischer Materialien ist billiger und weniger energieaufwendig. Organische Moleküle werden mittels optimierter Standardsynthesen aus billigen Ausgangsmolekülen hergestellt, wogegen anorganische Elemente (Si, As, B, Al, P) im allgemeinen zunächst aus thermodynamisch extrem stabilen Mineralien gewonnen werden müssen. Organische Verbindungen sind meist *löslich* und *verdampfbar*, weshalb hier zur Aufreinigung die schnellen *continuous-flow-Methoden* Destillation und Säulenchromatographie zur Verfügung stehen.

2) Der Schichtpräparation ist wesentlich billiger bei Verwendung von organischen Systemen, da diese in amorpher oder polykristalliner Form auf die Träger aufgebracht werden. Auch hier stehen mit der Vakuumsublimation, dem Spin-Coating und dem Dip-Coating schnelle Standardverfahren zur Verfügung. Für die Funktionsweise von aktiven anorganischen Schichten ist dagegen oft der extrem schwierig prozessierbare einkristalline Zustand Bedingung.

3) Der Einsatz flexibler Träger ermöglicht neue Anwendungsgebiete (Ausziehbare Displays in Handys, Solarzellen auf Trekkingzelten etc).

4) Durch *Derivatisierung* sind die Eigenschaften organischer Systeme sehr genau an die Erfordernisse anzupassen.

5) Die Toxizität für Mensch und Umwelt ist oft geringer; zumindest sind organische Komponenten durch *Thermo-Recycling* in unschädliche Komponenten überführbar.

Phthalocyanine (Pc) zeichnen sich aus durch Absorption von Licht im langwelligen Bereich und eignen sich damit als Photorezeptoren für die Xerografie^{8,9} sowie für die Solarenergiekonversion.^{10,11} Titanylphthalocyanin PcTiO zeigt bei hohen Feldstärken primäre Ladungsträgerausbeuten nahe eins.¹² Eine prozessierbare Phase dieser Verbindung absorbiert im NIR, im Emissionsgebiet billiger, kleiner und sparsamer Diodenlaser.^{6,7,12} Diese Eigenschaften haben dazu geführt, dass PcTiO den klassischen Photorezeptor Selen aus Photokopierern nahezu vollständig verdrängt hat. Auch in der

Transistortechnologie fassen Phthalocyanine Fuß, seit n-leitende Materialien hergestellt wurden.¹³

Poly(phenylvinylene) (PPV) sind heute im Zentrum des Interesses der Leuchtdiodenforschung.^{14,15,16} Die Funktionsfähigkeit von PPV-Schichten als Leuchtdioden wurde 1990 von der Cambridge-Gruppe demonstriert,² erste auf PPV basierende Anzeigesysteme sind seit 1998 auf dem Markt. Man erwartet im Verlauf des aktuellen Jahrzehnts einen Trend zur Vergrößerung von Bildschirmen bei gleichzeitiger Produktionskosten- und Energieersparnis. Berechnungen sagen erreichbare Lichtausbeuten von bis zu 40% (heutige Bildschirme <1%) voraus.¹⁷ Durch Substitution, aber auch durch den Übergang zu kürzerkettigen Oligophenylvinolen (OPV), sind alle Spektralfarben erhältlich.^{18,19} Auch für Laser-Anwendungen kommen PPV in Betracht. Die Konjugationslänge, die großen Einfluss auf die optischen Eigenschaften hat, lässt sich gezielt steuern: bei PPV beeinflusst die Wahl des Lösungsmittels den Grad der Präorientierung und damit die Häufigkeit von Konjugationsbrüchen,²⁰ bei OPV sind über die Synthese Verbindungen genau definierter Kettenlänge zugänglich. Kürzlich sind Kristallstrukturen von kurzgekettigen OPV veröffentlicht worden.^{21,22,23}

Oligothiophene bilden hochgeordnete Filme; auf Quarzsubstrat zeigen sie bei geringen Schichtdicken "Nadelkissen"-Anordnung.²⁴ Aufgrund dieser Anordnung sind die Fluoreszenzquantenausbeuten gering, die Ladungsträgerausbeuten und -beweglichkeiten aber hoch.^{25,26} Feldeffekt-Transistoren wurden mit diesem Material erfolgreich hergestellt^{27,28} und auch der erste vollständig organische Transistor funktionierte auf Thiophenbasis.²⁹

Dem kommerziellen Durchbruch stehen jedoch Schwierigkeiten im Wege.

- 1) Die Morphologie organischer Festkörper, die deren Eigenschaften entscheidend mitbestimmt,³⁰⁻³⁶ ist schlecht definiert und stark von den Präparationsbedingungen abhängig. Bei amorphen und polykristallinen Systemen kann die Morphologie sich mit der Zeit ändern, untragbar im Hinblick auf eine spezifizierte Eigenschaft irgendeines im Handel erhältlichen Geräts.
- 2) Organische π -konjugierte Verbindungen werden von Luftsauerstoff degradiert, besonders unter Bestrahlung.³⁷
- 3) Sauerstoff spielt aber eine wichtige Rolle für die Leitfähigkeit organischer π -konjugierter Verbindungen.^{38,39} Doch ist der Mechanismus der

sauerstoffinduzierten Ladungsträgererzeugung noch immer in der Debatte. Aus der Feldabhängigkeit von Fluoreszenzlöschung und Ladungsträgerquantenausbeute folgern Popovich und Hor Ladungsträgererzeugung als Folge von Excitonendissoziation, wobei oberflächenadsorbierte Wassermoleküle Dissoziationszentren sind.⁴⁰ Auch Selbstdotierung an Korngrenzen kann Dissoziationszentren bilden.⁴¹ Aus Photoaktionsspektren schließen Harrison et al. auf das Vorliegen von Excitonendissoziation.⁴² Dagegen schließen Moses et al. aus transientser Photoleitfähigkeit im ps-Bereich auf Polaronen als primäre Anregungszustände.^{43,44}

In dieser Arbeit wird der Einfluss des Sauerstoffs auf die Ladungsträgererzeugung in Filmen aus π -konjugierten Molekülen sowohl im Dunkeln als auch unter Bestrahlung untersucht mit dem Ziel, zu einem allgemeinen Schema für die sauerstoffinduzierte Ladungsträgererzeugung zu kommen. Insbesondere wird die Abhängigkeit der Ladungsträgererzeugung von der Morphologie der Filme und von den Grenzorbitalenergien der filmbildenden Moleküle untersucht, um kinetische wie auch thermodynamische Aspekte der Wechselwirkung konjugierter Moleküle mit Sauerstoff zu verstehen. Als Materialien kommen Vertreter der Phthalocyanine, Oligothiophene und OPV zum Einsatz, um hinsichtlich der Morphologie und der Grenzorbitalpositionen einen großen Bereich abzudecken.

Aus der Klasse der Phthalocyanine werden substituierte PcTiO verwendet, die an unterschiedlichen Positionen mit elektronenziehenden oder -schiebenden Gruppen substituiert sind oder zu Naphthalocyaninen anelliert sind.

Oligo(phenylenvinylene) (OPV) sind kürzerkettige Modellverbindungen für PPV. Da OPV sublimierbar sind, eignen sie sich zur Präparation hochreiner Filme mit definierter Konjugationslänge, wobei letztere systematisch variiert werden kann. Die Filme fluoreszieren im einfach zu detektierenden Wellenlängenbereich sichtbaren Lichts, wodurch sie eine weitere Sonde für die Wechselwirkung mit Sauerstoff aufweisen.

Schließlich kommt mit α -Sexithiophen ein Vertreter der Oligothiophene zum Einsatz.

Im ersten Kapitel wird mit optischer Spektroskopie in Lösung die optische Absorption der Verbindungen untersucht. Bei den PC wird dabei die Abhängigkeit der Übergangsenergien vom Substitutionsmuster, bei den OPV von der Konjugationslänge bestimmt. Mittels quantenchemischer Rechnungen

werden die Ergebnisse in Zusammenhang gebracht mit der Abhängigkeit der Grenzorbitallagen von Substitutionsmuster bzw. Konjugationslänge.

Darauf aufbauend, werden im zweiten Kapitel die optischen Spektren in dünnen Filmen untersucht. Aus charakteristischen spektralen Verschiebungen im Vergleich zu den Lösungsspektren wird unter Würdigung des molekularen Excitonenmodells⁴⁵ der Einfluss von Substitutionsmuster und Konjugationslänge auf die intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt. Die Ergebnisse werden durch Vergleich mit anderen Methoden (Röntgenstruktur, EXAFS, semiempirische Verfahren) und teilweise mit Literaturdaten untermauert. Weiterhin werden die Präparationsbedingungen für Filme systematisch variiert, um den Einfluss der Präparationsbedingungen auf die Morphologie der Filme zu untersuchen. Nach diesen beiden optischen Kapiteln sind sowohl die Filmmorphologie als auch die Grenzorbitallagen aller Verbindungen bekannt; weiterhin stehen Werkzeuge zur Verfügung, Filme der gewünschten Morphologie zu prozessieren.

Im nächsten Kapitel wird die Dunkelleitfähigkeit als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks und der Temperatur untersucht. Dabei werden die Halbleitereigenschaften (n-Typ oder p-Typ) der verwendeten organischen Filme ermittelt. Mit den Informationen über Morphologie und Grenzorbitallage aus den optischen Kapiteln werden Aussagen über Art, Konzentration und energetische Lage der in den Filmen vorhandenen Dotierungsmittel getroffen.

Die Untersuchung der Photoleitfähigkeit gliedert sich in zwei Teile. Zuerst wird der Einfluss von Morphologie und Grenzorbitallage auf den Stationärwert der Photoleitfähigkeit untersucht. Man findet eine Korrelation zwischen der Photoleitfähigkeit und der Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen. Im zweiten Teil wird die Kinetik des Photostroms untersucht, um den Mechanismus der Ladungsträgererzeugung zu ermitteln. Es ist bekannt, dass bei H₂Pc die Ladungsträgererzeugung über einen CT-Exciplex zwischen Pc und molekularem Sauerstoff verläuft.^{46,47,48} Bei Poly(3-alkyl)thiophenen konnte ein Grundzustands-CT-Komplex zwischen Thiophen und Sauerstoff direkt über sein Absorptionsspektrum nachgewiesen werden.⁷³ Die Autoren zeigen deutlich den Einfluss des Sauerstoffs auf die Dunkelleitfähigkeit, nehmen aber keine mechanistische Deutung vor. Aus thermodynamischen Daten ordnen sie den CT-Komplex als Stoßkomplex ein, während bei H₂Pc die Existenz eines Grundzustandskomplexes ganz

ausgeschlossen wird.

In der vorliegenden Arbeit soll mittels zeitabhängiger Photoleitfähigkeitsmessungen die Beteiligung des Sauerstoff-CT-Komplexes an der Ladungsträgererzeugung für alle Substanzklassen untersucht werden. Dabei werden einerseits Sorptionsexperimente (Messungen des Photostroms während Sauerstoffangebot) bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, andererseits werden bei konstantem Sauerstoffpartialdruck An/Abklingkurven des Photostroms nach Lichtpulsen aufgenommen, wobei Lichtintensität und Einstrahlwellenlänge Parameter sind. Aus den Ergebnissen für die verschiedenen Substanzklassen wird ein genereller Mechanismus der Ladungsträgererzeugung in Filmen aus π -konjugierten Materialien abgeleitet.

Schließlich wird die Photooxidation von substituierten PC in Lösung und dünnen Filmen untersucht. Die Kinetik der Photooxidation in Lösung wird als Funktion der Konzentration von PC und gelöstem Sauerstoff bestimmt und auf in der Literatur beschriebene Modelle zurückgeführt, wobei Geschwindigkeitskonstanten für Einzelprozesse erhalten werden. Die Kinetik der Photooxidation im Film wird auf morphologische wie auch energetische Eigenschaften der Materialien zurückgeführt.

Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse zusammengefasst, und die Bedeutung der gewonnenen Erkenntnisse für die Anwendung organischer π -konjugierter Systeme in optoelektronischen Bauteilen wird diskutiert.

2 Theorie

In diesem Kapitel werden die Konzepte vorgestellt, die zur Beschreibung der Wechselwirkung von Sauerstoff mit kondensierter Materie notwendig sind. In Kap. 2.1 werden quantenmechanische Ansätze zur Aufstellung von Zustandsfunktionen erörtert, die es erlauben, die Energie und Besetzungswahrscheinlichkeit von Zuständen zu gewinnen. Dabei wird auch auf die in dieser Arbeit verwendeten semi-empirischen Näherungsverfahren eingegangen. In Kap. 2.1.5 werden Übergänge zwischen elektronischen Zuständen behandelt. Dabei wird die Störungsrechnung und das Prinzip von Franck-Condon vorgestellt. Elektronische Übergänge in kondensierter Phase werden in Kap. 2.3 behandelt. Die charakteristischen spektralen Verschiebungen werden durch das molekulare Excitonenmodell erklärt. In Kap. 2.4 werden die elektronischen Wechselwirkungen zwischen Donoren und Akzeptoren im elektronischen Grundzustand (Charge-Transfer-Komplexe) und im elektronisch angeregten Zustand (Exciplexe) vorgestellt. Mit der Regel von Rehm/Weller wird die spektrale Position von Charge-Transfer-Banden vorhergesagt. Die möglichen Desaktivierungspfade für elektronische Anregungen in kondensierter Materie werden in Kap. 2.5 behandelt. Die Fluoreszenz, strahlungslose Desaktivierung und Resonanz-Energieübertragung führt zu neutralen Zuständen (Kap. 2.5.1), wogegen Elektronentransfer zu geladenen Zuständen führt (Kap. 2.5.2). Hierbei werden der Interband-Mechanismus, der Onsagersche und der Noolandi/Hong-Mechanismus vorgestellt. Im letzten Theoriekapitel wird der Transport von Sauerstoff in kondensierter Materie behandelt und die Lösung der zweiten Fickschen DGL mit den für dünne Filme auf Substrat geltenden Randbedingungen gezeigt (Kap. 2.6).

2.1 Quantenmechanische Beschreibung von Zuständen

2.1.1 Schrödingergleichung

Grundlage zur Beschreibung von Atomen und Molekülen bildet die Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = \hat{E}\Psi \quad (2.1)$$

mit

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r, t) \quad (2.2)$$

als Hamiltonoperator und

$$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (2.3)$$

als Energieoperator. Die Schrödingergleichung ist nur für bestimmte Werte von E lösbar, die Zustands- oder Wellenfunktion Ψ ist dann Eigenfunktion der Schrödingergleichung.

Die Art des betrachteten Systems fließt in den Ausdruck für den Potentialterm $V(r, t)$ im Hamiltonoperator. Für Moleküle, also Atomverbände einer definierten Konformation, die das Thema dieser Arbeit sind, ergibt sich der Potentialterm als Summe aus allen Abstoßungen der N_n Kerne n_i untereinander, allen Abstoßungen der N_e Elektronen e_j untereinander, sowie allen Kern-Elektronen-Anziehungen:

$$V_{\text{Molekül}}(r, t) = \sum_{i=1}^{N_n} \sum_{k \neq i}^{N_n} V(n_i n_k) + \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{l \neq j}^{N_e} V(e_j e_l) + \sum_{i=1}^{N_n} \sum_{j=1}^{N_e} V(n_i e_j) \quad (2.4)$$

Dabei ist für jedes einzelne Summenglied das Coulombpotential einzusetzen, das vom Abstand der wechselwirkenden Spezies abhängt. Durch Energieminimierung z.B. mit der Self-Consistent-Field (SCF)-Methode erhält man als Lösung der Schrödingergleichung Eigenfunktionen Ψ , die die räumliche Verteilung der Elektronen um die Kerne angeben. Diese Eigenfunktionen heißen Orbitale; der Eigenwert E ordnet jedem Elektron in einem Orbital eine bestimmte Energie zu, die im allgemeinen gegen das wechselwirkungsfreie Vakuum angegeben wird.

Aufgrund der großen Kernmasse verglichen mit der Elektronenmasse sind Kernbewegung langsam im Vergleich zu Elektronenbewegungen. Man macht also keinen großen Fehler, wenn man die Schrödingergleichung für ein starres System löst (*Born-Oppenheimer-Näherung*). In Gl. (2.4) wird daher der erste Summand konstant und gleich Null gesetzt, während der dritte aufgrund der Konstanz der Kernkoordinaten nur noch eine einfache Summe ist.

2.1.2 LCAO-MO- Methode

Die LCAO-MO- Methode ist die erfolgreichste Methode, um Energien und Geometrien von kovalenten Molekülen zu erklären. Der Terminus ist eine Abkürzung für *Molekül-Orbitale* aus *Linear-Kombinationen* von *Atom-Orbitalen*. Man ordnet also jedem Elektron, das in Wechselwirkung mit

mehreren Kernen steht, ein Molekülorbital Ψ zu, das eine gewichtete Linearkombination der Einelektronen-Wellenfunktionen an den entsprechenden N Kernen $\varphi_1 \dots \varphi_N$ ist:

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i \quad (2.5)$$

Der Parameter c_i bestimmt, welchen Anteil das Atomorbital φ_i am Molekülorbital Ψ hat. Durch Variation der c_i wird diejenige Eigenfunktion Ψ mit minimaler Energie aufgesucht. Es entsteht also für jedes Atomorbital (AO) ein Molekülorbital (MO). Im Falle des Wasserstoffmoleküls H_2 , entstehen aus den beiden Atomorbitalen φ_1 und φ_2 durch Linearkombination zwei Molekülorbitale Ψ_1 und Ψ_2 :

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \varphi_2 \quad (2.6)$$

und

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \varphi_2 \quad (2.7)$$

Die Koeffizienten ergeben sich aus der Orthonormalitätsbedingung für Wellenfunktionen. Da die beiden H-Atome identisch sind und die zugrunde liegenden Atomorbitale Radialsymmetrie aufweisen, hängt deren Funktionswert nur vom Abstand r vom betreffenden Kern ab, und es gilt:

$$\varphi_1(r_1) = \varphi_2(r_2) \quad (2.8)$$

dann, wenn

$$r_1 = r_2. \quad (2.9)$$

Diese Bedingung ist in der Ebene erfüllt, die senkrecht durch die Mitte der Kernverbindungsline geht. Das MO Ψ_1 hat in dieser Ebene also einen größeren Funktionswert als φ_1 oder φ_2 allein, und da die Elektronendichte dem Quadrat von φ oder Ψ proportional ist, ist dies gleichlautend mit einer Bindung durch die Erhöhung der Elektronendichte zwischen den sich ansonsten abstoßenden Kernen. Ψ_1 wird deshalb *bindendes* MO genannt. Dagegen hat Ψ_2 in der oben definierten Ebene überall den Wert Null, und es kommt zu einem Vorzeichenwechsel beim Durchgang durch die Ebene, die darum *Knotenebene* genannt wird. Da offenbar die Elektronendichte zwischen den Kernen besonders niedrig ist, handelt es sich bei Ψ_2 um ein *antibindendes* Orbital.

Da Ψ_1 die beiden Atomkerne zusammenhält, muss die Gesamtenergie von Ψ_1 geringer sein als die der Atomorbitale. Umgekehrt muss die Gesamtenergie

von Ψ_2 größer sein als die der Atomorbitale, da die Kerne ja auseinanderstreben und somit den getrennten Zustand wiederherstellen möchten. Diese sogenannte *Aufspaltung* der MO's kann man im MO-Schema sichtbar machen (Abb. 1):

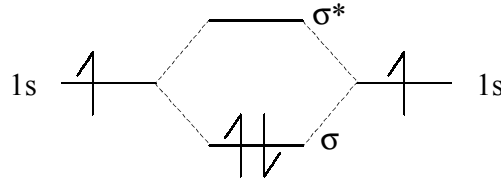


Abb. 1: Aufspaltung von 1s-Atomorbitalen in bindende (σ) und antibindende (σ^*) Molekülorbitale.

Das Ausmaß der Aufspaltung ist eine Funktion des Kernabstands und lässt sich beispielsweise durch Variationsrechnung bestimmen. Dabei ergeben sich folgende Integrale:

$\int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_A d\tau = H_{11}$ ist das Coulombintegral. Es entspricht der Energie des Atomorbitals.

$\int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_B d\tau = H_{21} = H_{12} = \beta$ ist das Resonanzintegral. Es gibt die Stabilisierung des bindenden MOs gegenüber dem AO.

$\int \varphi_A^* \varphi_B d\tau = S_{21}$ ist das Überlappungsintegral.

2.1.3 Hückel-Näherung

Die Hückel- Methode geht von der LCAO- Methode aus, verwendet aber weitere Vereinfachungen:

- als Ausgangssatz an AO's wird für jedes Atom nur ein p_z -Orbital verwendet, alle anderen Orbitale werden bei der Energieminimierung ignoriert. Die Hückel- Methode bezieht sich damit ausschließlich auf das π -System eines Moleküls.
- Alle C-Atome sind gleich. Dies erzeugt zwischen benachbarten C-Atomen immer den gleichen Wert für das Coulomb- und das Resonanzintegral.
- Keine Wechselwirkungen zwischen nicht benachbarten C-Atomen
- Alle Überlappungsintegrale sind Null.

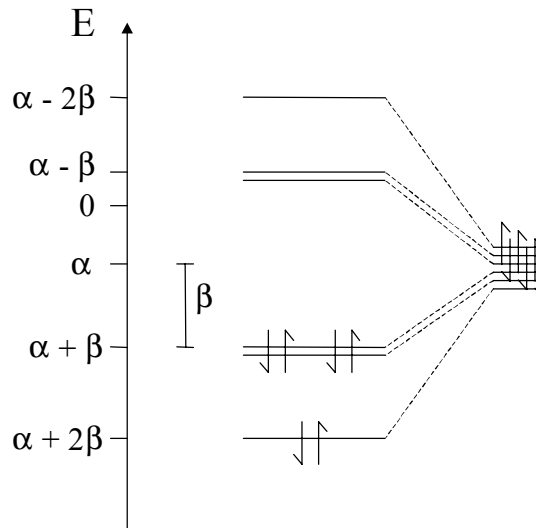


Abb. 2: MO-Schema der π -Orbitale von Benzol in der Hückel-Näherung. Die Größe α und β sind im Text erklärt.

Wie man sich vorstellen kann, sind diese Bedingungen am besten bei cyclisch delokalisierten π -Systemen erfüllt. Abschließend sei an Benzol gezeigt, wie bei der Linearkombination von 6 gleichen p_z - Atomorbitalen 6 delokalisierte MOs entstehen (Abb. 2).

2.1.4 Orbitale, Konfigurationen und Zustände

Besetzt man, wie in Abb. 2 gezeigt, die Molekülorbitale mit Elektronen, so kommt man zu den möglichen *Konfigurationen*. Die Singulett-Grundkonfiguration ${}^1\Phi_0$ ergibt sich dabei einfach, indem man die Orbitale nach steigender Energie jeweils doppelt mit gepaartem Spin besetzt:

$${}^1\Phi_0 = |\phi_1\bar{\phi}_1\phi_2\bar{\phi}_2\dots\phi_{n/2}\bar{\phi}_{n/2}| \quad (2.10)$$

Höhere Konfigurationen ergeben sich, wenn man von der Grundkonfiguration ausgeht und ein oder mehrere Elektronen in unbesetzte Orbitale befördert:

$${}^1\Phi_{i \rightarrow k} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_1\bar{\phi}_1\phi_2\bar{\phi}_2\dots\phi_i\bar{\phi}_k\dots| + |\phi_1\bar{\phi}_1\phi_2\bar{\phi}_2\dots\phi_i\bar{\phi}_k\dots|) \quad (2.11)$$

Hier wurde das MO ϕ_k einmal mit einem spin-up- Elektron (im folgenden bezeichnet als α -Spin), und einmal mit einem spin-down- Elektron (β -Spin) besetzt.

Um letztendlich zu Vielteilchenzuständen ${}^M\Psi_J^Q$ zu kommen, muss man berücksichtigen, dass prinzipiell *alle* denkbaren Konfigurationen zu den einzelnen Zuständen beitragen (Konfigurations-Wechselwirkung, Configuration Interaction, CI):

$$\Psi_j = \sum_k C_{Kj} \Phi_K \quad (2.12)$$

Der Koeffizient C_{Kj} gibt den Anteil der Konfiguration Φ_K am Zustand Ψ_j wieder. Er kann durch Variationsrechnung ermittelt werden, analog der Ermittlung der AO-Koeffizienten bezüglich der einzelnen MO's. Da die Grundkonfiguration und die erste angeregte Konfiguration meistens energetisch weit auseinander liegen, wird der elektronische Grundzustand Ψ_0 in diesem Falle fast ausschließlich von der Grundkonfiguration bestimmt, d.h., C_{00} ist nahe 1. In der spektroskopischen Literatur werden die Zustände nach ihrer Spinmultiplizität ($M=2S+1$ mit S als Gesamtspin) sowie ihrer energetischen Abfolge bezeichnet. So bedeutet S_0 der Singulett-Grundzustand (mit $M=1$), S_1 der erste angeregte Singulettzustand, T_3 der dritte angeregte Triplettzustand ($M=3$) und D_2 der zweite angeregte Dublettzustand ($M=2$). Letzteres ergibt einen Gesamtspin von $\frac{1}{2}$ und verweist auf ein ungepaartes Elektron.

2.1.5 Semi-empirische Näherungsverfahren

Die Quantenchemie versucht, die Zustandsfunktion ψ für Atome, Moleküle oder supramolekulare Systeme durch Lösung der Schrödingergleichung (2.1) aufzufinden. Durch Anwendung der Born-Oppenheimerschen Näherung reduziert sich der Potentialterm (2.4) im Hamiltonoperator (2.2) beträchtlich. Den größten Rechenaufwand erfordert nun noch die Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung (zweiter Summand in Gl. (2.4), die ihrerseits in Coulomb - und Austauschwechselwirkung zerfällt. Letztere involviert viel mehr Einzelintegrale als erstere. Semi-empirische Methoden sparen Rechenzeit, indem sie die Austauschwechselwirkung nicht explizit berechnen, sondern entweder komplett vernachlässigen (CNDO, Complete Neglect of Differential Overlap) oder Experimentalwerte einsetzen (INDO, Intermediate Neglect of Differential Overlap).

Die ZINDO/1- und ZINDO/S-Methoden (Zerner Intermediate Neglect of Differential Overlap), die in dieser Arbeit verwendet werden, leiten sich von der INDO-Methode ab. Bei dieser werden Elektronenkorrelationen für Orbitale innerhalb eines Atoms parametrisiert, jedoch nicht für Elektronen in zu verschiedenen Atomen gehörigen Orbitalen. Die Weiterentwicklung beteht dabei nur in der Parametrisierung. Während ZINDO/1 als einziges semi-empirisches Verfahren für Grundzustandsenergien von Übergangsmetalle enthaltenden metallorganischen Systemen parametrisiert ist, ist ZINDO/S

speziell zur Wiedergabe von elektronischen Übergangsenergien parametrisiert, wenn mit Konfigurationswechselwirkung gerechnet wird.

Die AM1-Methode (Austin Model 1) leitet sich vom NDDO-Verfahren (Neglect of Diatomic Differential Overlap) ab. Zusätzlich zu den Berechnungen in der INDO-Methode wird beim NDDO-Verfahren auch die Wechselwirkung der Überlappungsdichte zwischen zwei Orbitalen desselben Atoms und zwei Orbital eines anderen Atoms berechnet. Damit wird ein Teil der Elektronenkorrelation von Elektronen auf verschiedenen Atomen berücksichtigt. Die AM1-Methode ist daher das am weitesten verbreitete Verfahren zur Berechnung von Orbitalenergien und Geometrien organischer Moleküle.

2.2 Elektronische Übergänge im Vakuum

2.2.1 Übergangsmoment: Störungsrechnung

Durch Einstrahlung von elektromagnetischer Strahlung kann ein System von einem Ausgangszustand Ψ_i in einen neuen Zustand Ψ_f übergehen, sofern die eingestrahlte Energie der Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen entspricht:

$$\Delta E = E(\Psi_f - \Psi_i) = h\nu = hc/\lambda \quad (2.13)$$

wobei ν die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung ist. Sie liegt bei den hier zu besprechenden Elektronenübergängen im Bereich um 10^{15} Hz, was dem sichtbaren bzw. ultravioletten Anteil der Strahlung entspricht. Die *Resonanzbedingung* (2.15) ist jedoch nicht das einzige Kriterium für einen möglichen Übergang. Da bei Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Molekülen deren potentielle und kinetische Energie im „Takt“ der Strahlung moduliert wird, lassen sich Übergänge mittels der Störungsrechnung vorhersagen. Der Hamilton-Operator wird dabei um einen Stör-Summanden erweitert, in dem die dipolmäßige Ankopplung der Elektronen im Molekül an das äußere elektrische Wechselfeld ausgedrückt wird durch

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' = \hat{H}^0 + \underline{E} \cdot \hat{\mu}, \quad (2.14)$$

worin $\hat{\mu} = qx$ der Dipolmomentoperator ist, während durch \underline{E} die elektrische Feldkomponente der elektromagnetischen Strahlung ausgedrückt wird. Der *Übergang* an sich wird durch kontinuierliches Verschwinden des Ausgangszustandes und damit verbundenem Auftauchen des Endzustandes aufgefasst:

$$\Psi_{f_i} = a_i(t)\Psi_i(\underline{r}, t) + a_f(t)\Psi_f(\underline{r}, t) \quad (2.15)$$

mit $a_i(0)=1$; $a_f(0)=0$. Der Übergang wird dann besonders stark sein, wenn sich die Koeffizienten schnell ändern, d.h., wenn

$$\frac{da_f}{dt} \neq 0 \quad (2.16)$$

Dies ist dann der Fall, wenn das *Übergangsmoment*

$$R_{fi} = \left[\int \Psi_f^*(\underline{r}) \hat{H} \Psi_i(\underline{r}) d\tau \right]^2 \quad (2.17)$$

einen von Null verschiedenen Wert annimmt. Da alle Wellenfunktionen per Definition orthonormiert sind, ist das nur möglich, wenn der Integrand totalsymmetrisch ist. Da der Dipolmomentoperator als Vektor ungerade Symmetrie aufweist, sind somit nur Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Paritäten möglich. Dieses *Paritätsverbot* ist ein Beispiel für Auswahlregeln.

2.2.2 Übergangsenergien

Die Übergangsenergie vom Ausgangszustand Ψ_i in den Zielzustand Ψ_f , $\Delta E_{i \rightarrow f} = h\nu$ entspricht der Resonanzenergie, bei der das betrachtete System mit der äußeren elektromagnetischen Strahlung in Wechselwirkung treten kann. Bei Vernachlässigung der Elektronenkorrelation entspräche diese einfach der Energiedifferenz der entsprechenden Konfigurationen. Für den Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ wäre das die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO. Es zeigt sich jedoch, dass die wahre Übergangsenergie meistens nur etwa die Hälfte des energetischen HOMO-LUMO-Abstandes ausmacht. Die Berücksichtigung der Änderung der Elektronenwechselwirkung erfolgt durch Einführung des Coulombintegrals J_{if} sowie des Austauschintegrals K_{if} . Für die Übergangsenergie ergibt sich dann:

$${}^1\Delta E_{if} = \varepsilon_f - \varepsilon_i - J_{if} + 2K_{if} \quad (\text{Singulett-Singulett-Übergang}) \quad (2.18)$$

$${}^3\Delta E_{if} = \varepsilon_k - \varepsilon_i - J_{if} \quad (\text{Triplett-Triplett-Übergang}). \quad (2.19)$$

Dabei sind ε_i und ε_k die Konfigurationsenergie oder, im Falle von Einelektronenübergängen, einfach die Energieeigenwerte von Ausgangs- und Ziel-MO.

2.2.3 Vibronische Zustände

Mit den bisher gemachten Überlegungen können reine elektronische Übergänge berechnet werden. Diese gibt es aber nur bei Atomen, die ja weder schwingen noch rotieren können. Für Moleküle muss der korrekte Hamiltonoperator die Beiträge aller Freiheitsgrade zur Gesamtenergie beinhalten:

$$\hat{H}_{total} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot} \quad (2.20)$$

In der Born-Oppenheimer-Näherung geht man davon aus, dass Kernbewegungen im Vergleich zu Elektronenbewegungen langsam sind, dass man also die Potentialbeiträge von H_{vib} und H_{rot} als konstant ansehen kann. Man muss sie dann nicht in die Schrödingergleichung mit aufnehmen, sondern kann für die aufzufindende Zustandsfunktion einen Produktansatz wählen

$$\Psi_{tot} = \Psi_{el} \cdot \Psi_{vib} \cdot \Psi_{rot} \quad (2.21)$$

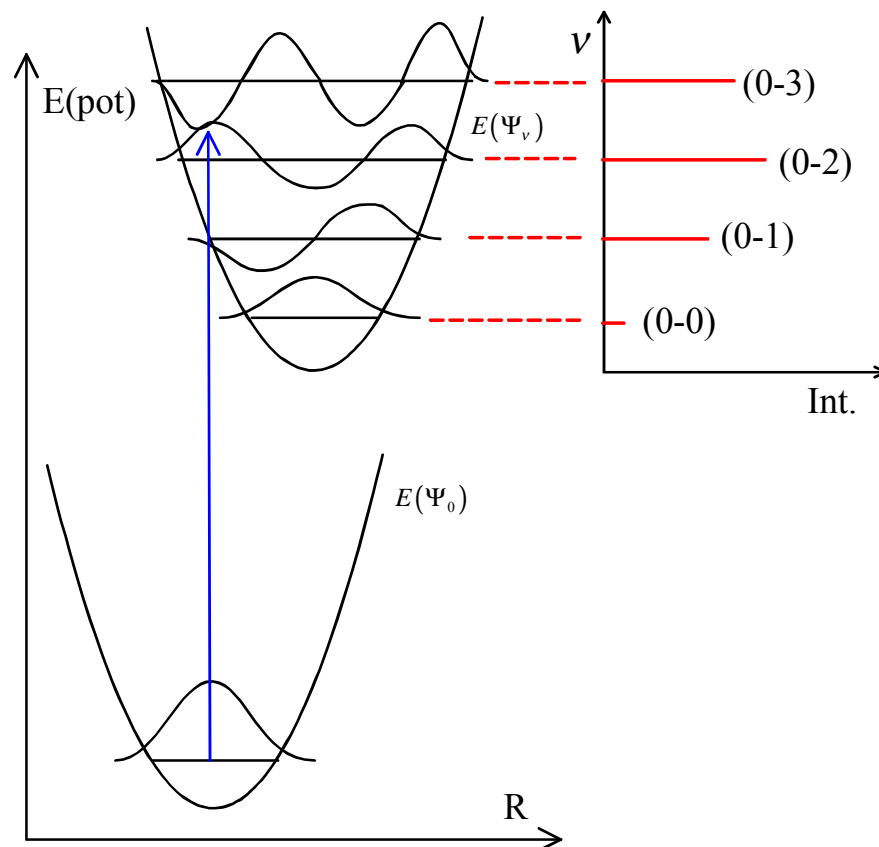


Abb. 3: Franck-Condon-Prinzip für vibronische Übergänge. In der linken Hälfte gezeigt sind Potentialtöpfe (in harmonischer Näherung) für den elektronischen Grundzustand, $E(\Psi_0)$ und den ersten elektronisch angeregten Zustand $E(\Psi_v)$ als Funktion der Kernkoordinate R . Auf der rechten Seite dargestellt ist die Intensitätsverteilung der möglichen vibronischen Übergänge gemäß Gl. (2.23).

und davon ausgehen, dass man die Schwingungsfunktionen und die Rotationsfunktionen bereits kennt. Da die Energieeigenwerte in diesem Falle additiv sind,

$$E_{tot} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (2.22)$$

wäre dann bei einem Elektronenübergang $\Delta E_{tot} = \Delta E_{el}$, und die Überlegungen des letzten Abschnitts würden auch für Moleküle gelten. Der Fehler ist aber, dass ein elektronischer Übergang die Elektronendichteverteilung ändert, so dass die momentane Geometrie nicht mehr die für diese Konfiguration günstigste ist. Das Wesen der Born-Oppenheimerschen Näherung ist ein Übergang aus dem geometrisch optimalen Ausgangszustand in den geometrisch verzerrten Zielzustand. Diese Verzerrung denkt man sich als von einer Normalschwingung herrührend, weshalb Gleichung 2.19 um die Überlappung der Schwingungsterme des Ziel- und des Ausgangszustandes erweitert werden muss:

$$\tilde{R}_{0v \rightarrow fv'} = R_{0 \rightarrow f} \cdot \left| \langle \chi_{v'}^f | \chi_v^0 \rangle \right|^2 \quad (2.23)$$

Der hinzugekommene Term ist das Überlappungsintegral zwischen dem v' -ten Schwingungsniveau des angeregten Zustands und dem v -ten Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes und wird als *Franck-Condon-Faktor* bezeichnet. Er ist eine Funktion der Übergangsenergie und durchläuft Maxima, da die einzelnen Schwingungsniveaus maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeiten haben (Abb. 3). Man sieht, dass aus einem einzelnen elektronischen Übergang nun mehrere sog. *vibronische* Übergänge werden. Wenn die Geometrie des angeregten Zustandes stark von der des Grundzustandes abweicht (starke Verschiebung der beiden Potentialtöpfe entlang der R-Achse), kann der Übergang vom elektronischen Grundzustand in den Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Zustandes (der sogenannte $(0 \rightarrow 0)$ -Übergang) so schwach werden, dass er unter realen Bedingungen nicht mehr nachweisbar ist. Somit sagt die Intensitätsverteilung der einzelnen vibronischen Übergänge etwas aus über die Verschiebung der Potentialtöpfe der beteiligten Zustände gegeneinander auf der Geometrie-Achse. Ein einfaches Beispiel ist Ethen. Im ersten angeregten Zustand S_1 wird ein antibindendes Orbital besetzt und damit die Bindungsordnung erniedrigt, wodurch der C-C-Bindungsabstand stark vergrößert wird. Die Potentialtöpfe des S_0 - und des S_1 -Zustandes werden also stark verschoben sein, und der $(0 \rightarrow 0)$ -Übergang (auch

„elektronischer Ursprung“ genannt) wird im Spektrum sehr schwach sein. Umgekehrt sind ausgedehnte, cyclische π -Systeme geometrisch oft recht unbeeindruckt von einer elektronischen Anregung. Bei Phthalocyaninen ist der $(0 \rightarrow 0)$ -Übergang viel stärker als die nachfolgende sogenannte *Schwingungsprogression*.

Auch der umgekehrte Fall, das Erlaubtwerden eines ansonsten verbotenen Übergangs durch Kopplung an eine Schwingung, ist möglich und wird durch die *Herzberg-Teller-Kopplung* beschrieben.

Genaugenommen muss man auch die Rotationsfunktionen noch an die Gesamtwellenfunktion ankoppeln und damit die Übergangsmomente berechnen. Tatsächlich zeigt das Benzol-Gasspektrum neben den Schwingungsprogressionen noch eine Fein-Aufspaltung, welche von dieser Rotations-Schwingungskopplung herrührt. Da sich diese Arbeit aber ausschließlich mit kondensierter Materie (in Lösung oder im Feststoff) befasst, kann auf die Berücksichtigung der Schwingungsterme verzichtet werden. In kondensierter Materie ist eine ungehinderte Rotation nicht möglich.

Als weiterführende Literatur sei z.B. das Werk von Klessinger und Michl empfohlen.⁴⁹

2.3 Elektronische Übergänge in kondensierter Phase

Die bisherigen Überlegungen bezüglich elektronischer Zustände und Übergänge galten für isolierte Moleküle, wie sie näherungsweise in einem *idealen Gas* (hohe Temperatur, geringer Druck) vorliegen. In kondensierte Phasen führen die Wechselwirkungen der Moleküle mit Nachbarmolekülen zu charakteristischen Änderungen der elektronischen Übergänge.

2.3.1 Optische Absorption in Lösung

In einer idealen Lösung bestehen Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen und den Molekülen des Lösungsmittels, nicht aber zwischen den gelösten Molekülen untereinander. Je nachdem, wie hoch die Symmetrie des Potenzialterms der Wechselwirkung ist, spricht man von unspezifischer (Symmetrie hoch) bzw. spezifischer Wechselwirkung (Symmetrie niedrig). Beispiele für unspezifische Wechselwirkung sind Dispersion, Polarisierung und elektrostatische Kräfte; Beispiele für spezifische Wechselwirkung sind die Charge-Transfer-Wechselwirkung sowie die Bildung von Wasserstoffbrücken. Diese Wechselwirkungen sind verantwortlich für die Effekte, die typisch sind

für Lösungsspektren:

1) Durch die Wechselwirkungen werden Zustände generell stabilisiert. Wenn angeregter und Grundzustand unterschiedlich stark stabilisiert werden, verschiebt sich die spektrale Lage der Banden gegenüber der im Vakuumspektrum; man spricht dann von *Solvatochromie*. Im Rahmen der Reaktionsfeld-Theorie haben Karelson und Zerner 1992 eine Näherungsformel zur Vorhersage der Solvatochromie vorgestellt⁵⁰. Da sie nur unspezifische Wechselwirkungen berücksichtigt, wird nur die Solvatochromie in aprotischen Lösungsmitteln gut wiedergegeben.

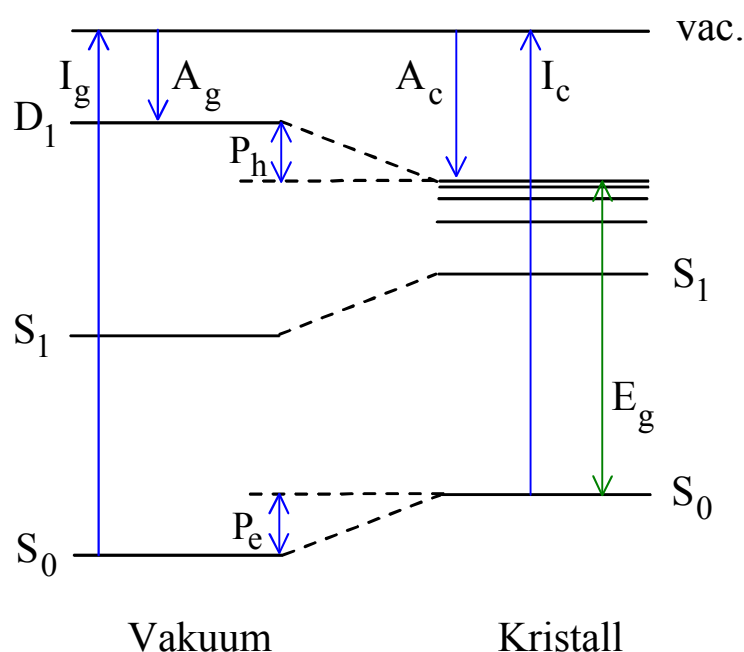


Abb. 4: Elektronische Niveaus im Vakuum (links) und im Kristall (rechts). Die Abkürzungen sind im Text erläutert.

2) Da kondensierte Phasen dynamische Systeme mit einer Vielzahl von Freiheitsgraden sind, wird die Summe der Wechselwirkungen, die ein gegebenes Molekül mit seinen Nachbarn eingeht, mit der Zeit fluktuieren. Dementsprechend fluktuiert die Energie des Grund- und der Anregungszustände, und es kommt zur *inhomogenen Verbreiterung* der Banden. Dabei liegen die Fluktuationen in der Größenordnung 0.1 eV ; die daraus resultierende Linienverbreiterung ist also 1000 cm^{-1} . Zum Vergleich: die aus der Heisenbergschen Unschärferelation resultierende natürliche Linienbreite beträgt bei Wellenlängen im UV-Bereich 0.01 cm^{-1} .

Die quantenchemische Berechnung geht von einer Moleküldynamik-

Simulation aus, bei der die Dynamik eines Moleküls, umgeben von Lösungsmittel-Molekülen, nach der Newtonschen Mechanik gerechnet wird. Zu bestimmten Zeiten wird von einer Momentaufnahme eine ab-initio- Berechnung durchgeführt. Über eine Anzahl solcher Ab- Initio- Rechnungen wird am Ende gemittelt. Eine solche Rechnung enthält prinzipiell alle Wechselwirkungsprozesse einschließlich der inhomogenen Linienverbreiterung. Dabei ist wichtig, dass Van der Waals - Kräfte, die überhaupt erst die Ausbildung kondensierter unpolarer Phasen ermöglichen, erst durch Konfigurationswechselwirkung ins Spiel kommen. Semi-empirische Verfahren berücksichtigen Konfigurationswechselwirkung teilweise bereits in der Parametrisierung; man muss gegebenenfalls darauf achten, dass man sie nicht zweimal berechnet.

2.3.2 Optische Absorption im Festkörper

2.3.2.1 Energieniveaus im Festkörper

Ist die Anregungsenergie $h\nu$ größer als die Bindungsenergie des angeregten Elektrons, so wird es ins Vakuum emittiert und bekommt die Energiedifferenz als kinetische Energie mit:



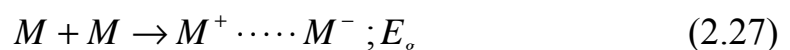
Die Elektronenaffinität A_g ist definiert als die frei werdende Energie beim Einfang eines Elektrons aus dem Vakuum:



In einem Festkörper muss ein Elektron nicht ins Vakuum emittiert werden, sondern kann auch nur von einem Molekül auf das Nachbarmolekül übertragen werden. Dies ergibt einen *Charge-Transfer-Zustand* mit der Charge –Transfer-Energie E_{CT} :



Der Zustand, bei dem die entstandenen Ionen im Kristall keine Wechselwirkungen untereinander haben, entspricht der *Ionisierungsenergie im Kristall*:



Da hierbei unkorrelierte Ladungsträger entstehen, wurde hiermit gleichzeitig die Bedingung für Leitfähigkeit im Festkörper eingeführt. Die minimale Energie, die notwendig ist, damit zwei völlig getrennte Ladungsträger entstehen, wird in Anlehnung an anorganische Halbleiter als *Bandgap* E_g bezeichnet, obwohl das Bändermodell für die hier zu besprechenden molekularen

Halbleiter nur eingeschränkt tragfähig ist.

Wie man in Abb. 4 erkennen kann, ist das Bandgap eines Kristalls viel kleiner als die Differenz zwischen Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität im Gaszustand. Der Unterschied wird dadurch erklärt, dass sich im Festkörper die Einzelmoleküle in einem polarisierbaren Medium befinden (das aus lauter analogen Einzelmolekülen besteht), das eine Ladung dielektrisch stabilisieren kann. Die Emission eines Elektrons ins Vakuum erfordert im Festkörper weniger Energie, da das entstehende Kation (oder, in der Halbleitersprache, *Loch*) durch die Polarisationsenergie P_h stabilisiert wird:

$$I_c = I_g - P_h \quad (2.28)$$

Umgekehrt wird beim Einfang eines Elektrons aus dem Vakuum mehr Energie frei als A_g , da das entstehende Anion ebenfalls durch Polarisierungseffekte um einen Betrag P_e (=Polarisationsenergie des Elektrons) stabilisiert wird:

$$A_c = A_g + P_e \quad (2.29)$$

Da die Stabilisierung in erster Näherung unabhängig vom Vorzeichen der Ladung ist, kommt man auf folgenden wichtigen Zusammenhang zwischen Gas- und Festkörperdaten:

$$\begin{aligned} (P_h \approx P_e) &\equiv P \\ E_g = I_c - A_c &= I_g - A_g - 2P \end{aligned} \quad (2.30)$$

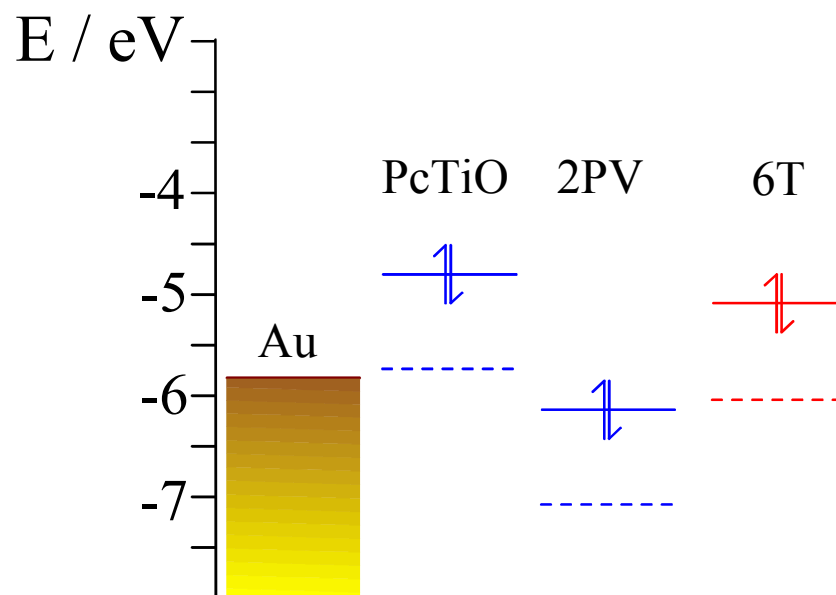


Abb. 5: Besetzte Energieniveaus von Au, PcTiO, 2PV und 6T. Gestrichelte Linie: Vakuum-Energieniveau, durchgezogene Linie: unter Berücksichtigung der Polarisierung im Festkörper.

Für Festkörper aus aromatischen Kohlenwasserstoffen ohne stark polare Gruppen gilt ziemlich genau $P \approx 1.6-1.8 eV$. Damit kann man Grenzorbindaldaten, die im Gas mit UPS (Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie) gemessen oder quantenmechanisch berechnet wurden, auf den festen Zustand übertragen. In Abb. 5 sind Grenzorbindale von typischen konjugierten Verbindungen, wie sie in der vorliegenden Arbeit behandelt werden, abgebildet, wobei zur Berechnung der Lagen im Festkörper Gl. (2.30) verwendet wurde. Zusätzlich ist das Fermi-Niveau von Gold eingezeichnet, einer häufig benutzten Kontaktelektrode. Man sieht, dass das Valenzniveau von 2PV etwa 0.5 eV unterhalb der Fermikante von Gold liegt. Eine Einstrahlung dieser Energie (das ist infrarotes Licht der Wellenlänge $\lambda = 2.5 \mu m$) sollte also Löcher aus dem Metall ins Valenzniveau des Festkörpers anregen können. Aufgrund analoger Berechnungen an dem Oligothiophen 8T dagegen sollte eine solche Anregung aus dem Metall in den Festkörper mit infrarotem Licht nicht möglich sein. Diese Vorhersagen wurden durch Messungen bei Prof. Moses an der UCSB in Santa Barbara bestätigt.⁵¹

2.3.2.2 Das molekulare Excitonenmodell

Im vorherigen Abschnitt wurde betrachtet, wie sich aufgrund von Polarisierungseffekten die energetischen Lagen der Grenzorbindale ändern, wenn man von Einzelmolekülen zu kondensierten Phasen übergeht. Daraus ließen sich Vorhersagen über Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten im Festkörper gewinnen. Will man Aussagen über die energetische Lage elektronisch angeregter Zustände im Festkörper machen, muss man deren Wechselwirkung betrachten. Dies sei am einfachsten Fall eines *physikalischen Dimers* dargelegt. Bei einem physikalischen Dimer aus zwei Molekülen bilden sich im Unterschied zu einem *chemischen Dimer* keine neuen kovalenten Bindungen aus; die Moleküle sind sich aber räumlich so nahe, dass man sie nicht mehr isoliert rechnen kann, sondern einen Operator V_{12} einführen muss, der die intermolekulare Wechselwirkung enthält:

$$H_d = H_1 + H_2 + V_{12} \quad (2.31)$$

Der Grundzustand des Dimers wird näherungsweise beschrieben als

$$\Psi(S_0) = \Psi_1 \cdot \Psi_2 \quad (2.32)$$

Da dieser simple Produktansatz wegen der Anwesenheit von V_{12} keine

Eigenfunktion von H_d sein kann, muss man auch angeregte Konfigurationen berücksichtigen. Ohne diese Konfigurationswechselwirkung gibt es keine Van der Waals – Energie und damit im Grundzustand kein Potentialminimum für physikalische Dimere. Der Einfachheit halber wird aber im Folgenden auf Konfigurationswechselwirkung verzichtet. Die Energie des Grundzustands des Dimers ist dann:

$$E(S_1) = E_1 + E_2 + \langle \Psi_1 \Psi_2 | V_{12} | \Psi_1 \Psi_2 \rangle \quad (2.33)$$

Der letzte Term ist die Coulombsche Energie W . Die kollektiven Anregungszustände des Dimers stellt man als Summe zweier Konfigurationen dar, im Falle eines Dimers aus identischen Molekülen

$$\Psi(E^\pm) = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_1^* \Psi_2 \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_1 \Psi_2^* \quad (2.34)$$

Die Energie der excitonischen Zustände ist

$$E(\pm) = E_1 + E_2 + W' \pm \beta. \quad (2.35)$$

Hierbei ist W' die Coulomb -Wechselwirkung der Ladungsverteilung des angeregten Zustandes von Molekül 1 mit der des Grundzustandes von Molekül 2 oder anders herum. Die *Excitonen -Aufspaltung* β ist die *Resonanz – Wechselwirkung* der beiden angeregten Zustände:

$$\beta = \langle \Psi_1^* \Psi_2 | V_{12} | \Psi_1 \Psi_2^* \rangle. \quad (2.36)$$

Aus Gl. (2.36) folgt auch das Übergangsmoment \underline{R} der beiden Übergänge:

$$\underline{R} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\underline{R}_1 \pm \underline{R}_2) \quad (2.37)$$

Hierbei sind R_1 und R_2 die Übergangsmomente der Monomere. Die Größe von β ist abhängig von den Übergangsmomenten der Monomere, vom Abstand der Molekülschwerpunkte r_{12} und vom Winkel θ zwischen r_{12} und R . Im Falle paralleler Übergangsdipole gilt mit der *Punkt – Dipol – Näherung*:

$$2\beta \approx \frac{2|\underline{R}|^2}{r_{12}^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (2.38)$$

Voraussetzung für die Gültigkeit der Punkt-Dipol-Näherung ist, dass r_{12} groß ist gegen R_1 . In diesem Falle stellt sich R_1 aus der Perspektive von R_2 als Punkt dar. Der winkelabhängige Term in Gl. (2.38) zwingt β auf Null, wenn θ den *magischen Winkel* von 54.7° annimmt. In diesem Fall sind die Moleküle des Dimers elektronisch entkoppelt. Ist $\theta < 54.7^\circ$, so ist der im Vergleich zum Monomer rotverschobene Übergang erlaubt und der blauverschobene verboten (J-Aggregat, Kopf-Schwanz-Anordnung). Ist $\theta > 54.7^\circ$, so ist der höher

energetische Übergang erlaubt und der niederenergetische Übergang verboten (H-Aggregat, Seite-an-Seite-Anordnung). Man bekommt also bei translatorischer Äquivalenz der Übergangsdipole immer nur einen Übergang. Die Winkelabhängigkeit der excitonischen Aufspaltung β nach Gl. (2.38) ist in Abb. 6 gezeigt.

Wenn die Übergänge nicht parallel sind, so sind beide Übergänge erlaubt. In diesem Falle ist die Excitonen –Aufspaltung direkt aus dem optischen Spektrum erhältlich (Davydov –Aufspaltung).

Das Punkt-Dipol-Modell ist für Festkörper eine grobe Näherung, da sich die Moleküle hier sehr nahe kommen. Bringt man ausgedehnte Dipole zur Wechselwirkung, so verschiebt sich der magische Winkel hin zu kleineren Werten.

In einem eindimensionalen Kristall aus N Molekülen kann man elektronische Anregung wie folgt darstellen:

$$\Psi_i = \Psi_i^* \prod_N \Psi_{k \neq i} \quad (2.39)$$

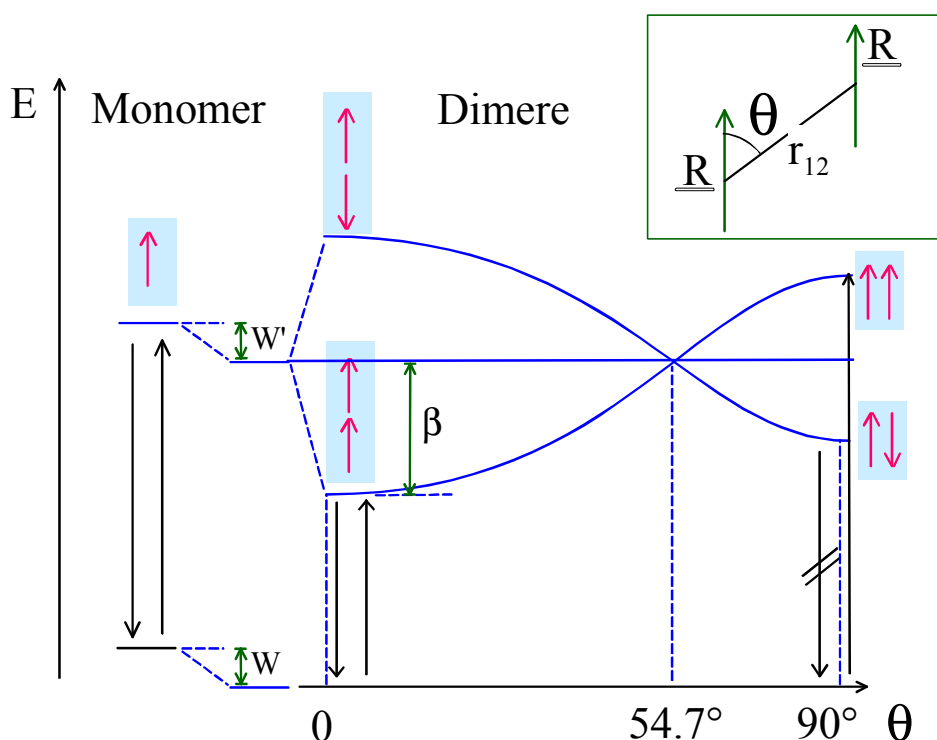


Abb. 6: molekulares Excitonenmodell: Aufspaltung des angeregten Zustands eines physikalischen Dimers bei paralleler Orientierung der Übergangsdipole (rote Pfeile) als Funktion des von der Molekülschwerpunkts-Verbindungsachse r_{12} und den Übergangsmomenten R eingeschlossenen Winkels θ .

Dies bedeutet, dass das i -te Molekül im angeregten Zustand ist, während alle anderen im Grundzustand sind. Genauso gut könnte eins der anderen Moleküle angeregt sein. Alle möglichen einfachen Anregungszustände Ψ_i bilden den Basissatz

$$\Psi = \sum_{n=1}^n a_n \Psi'_n \quad (2.40)$$

für eine Variationsrechnung, die mit der Vereinfachung, dass nur Wechselwirkungen zum nächsten Nachbarn berücksichtigt werden, das sogenannte *Frenkel -Exciton* liefert:

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=1}^N e^{ikld} \Psi'_l \quad (2.41)$$

Hierin ist d die Gitterkonstante und $k = p/\hbar$ der Wellenvektor. Aufgrund des Impulserhaltungssatzes ist bei optischer Anregung somit nur Ψ_0 erlaubt. Durch die Photon - Phonon - Kopplung wird bei endlicher Temperatur dieses Verbot aber aufgehoben, und zwar auch bei einer idealen Kristallstruktur ohne Fehlstellen. Man kommt so zu den typischen Dreiecksbanden von H-Aggregaten in Oligophenylenvinylenen (Abb. 22)

Da der Basissatz für Frenkel - Excitonen (Gl. (2.34)) nur ungeladene Zustände enthält, ist der Elektron-Loch-Radius in der Größenordnung der Moleküldimension. Das Kollektive an der Anregung ist also bei einem Schnappschuss nicht erkennbar. Es zeigt sich aber an der leichten Delokalisierbarkeit solcher Zustände, denn die Energieeigenwerte der einzelnen Ψ_k liegen sehr dicht beisammen:

$$E(k) = E_0 + W + 2\beta \cos(kd) \quad (2.42)$$

2.3.2.3 Charge-Transfer-Excitonen

Charge – Transfer – Excitonen (der Begriff Kontaktionenpaar bezeichnet dasselbe) sind gebundene Elektron – Loch – Paare, wobei sich das Loch und das Elektron auf verschiedenen Molekülen befinden. Die Übergangsenergien ergeben sich aus:

$$E_{CT} = I_g - A_g - P_{eh}(r) - W(r) \quad (2.43)$$

Hierin ist $W(r)$ die Coulomb – Energie des Elektrons im Feld des Lochs und $P_{eh}(r)$ die Polarisationsenergie des Elektron-Loch-Paars im Festkörper. Für $r \rightarrow \infty$ geht die Coulomb - Energie gegen Null und $P_{eh}(r)$ gegen

$P_e + P_h$; das wäre der Grenzfall freier Ladungen. Für $r \rightarrow 0$ geht $W(r)$ gegen minus unendlich und $P_{eh}(r)$ gegen Null. Letzterer Grenzfall wäre das Frenkel-Exciton; für kleine r in der unmittelbaren Umgebung des Lochs gilt Gl. (2.42) nicht.

Charge-Transfer-Übergänge sind aufgrund schlechter elektronischer Überlappung meist nur schwach erlaubt und verschwinden daher unter normalen Bedingungen unter der Hauptbande des Frenkel - Excitons. Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes erfahren sie aber eine spektrale Verschiebung gegen die Hauptbande, die man mittels Lock-In-Technik sichtbar machen kann (Elektroabsorption).

2.4 Elektronische Wechselwirkung π -konjugierter Moleküle mit Akzeptoren und Donoren

Bisher wurden reine Festkörper betrachtet, d.h. solche, die nur aus einer einzigen Molekülsorte bestehen. Das Dotieren solcher Festkörper mit Gastmolekülen führt zum Einen zu neuen, lokalisierten elektronischen Niveaus, die, wenn sie in der Bandlücke liegen, zu neuen elektronischen Übergängen führen können. Zum Anderen wird der Gast sich elektronisch und geometrisch von den Molekülen des *Wirtsgitters* unterscheiden. Dadurch tritt an der Stelle, wo das Gastmolekül eingebaut ist, eine Gitterverzerrung auf, welche die Polarisierbarkeit des Wirtsgitters in der Umgebung des Gastes ändert. Es kommt zu einer Verschiebung der Energieniveaus der umgebenden Moleküle und wiederum zu neuen elektronischen Übergängen.

Molekularer Sauerstoff ist in allen Festkörpern, die in dieser Arbeit besprochen werden, vorhanden, da im Hochvakuum bei $p \approx 10^{-6} \text{ mbar}$, wo die Filme präpariert wurden, der Aufbau einer geschlossenen Monolage Sauerstoff nur etwa 100 s benötigt (bei Raumtemperatur und einem Haftkoeffizienten für Sauerstoff von 10^{-4}). Bei typischen Aufdampfzeiten von 0.1 nm/s dauert der Aufbau einer Monolage konjugierter Moleküle 3.5 s (bei liegenden Molekülen, der typische Aromat – Aromat - Abstand ist 0.35 nm), so dass das Gast/Wirt-Verhältnis bereits unmittelbar nach der Aufdampfung bei 1/30 liegt. Da die Verwendung von Ultrahochvakuum in der industriellen Produktion aus Kostengründen nicht denkbar ist, ist jegliche kommerzielle Anwendung aus dem Dünnschicht – Bereich mit der Anwesenheit von Sauerstoff konfrontiert, und die

Aufklärung der Wechselwirkung von Sauerstoff mit π -konjugierten Systemen im Hinblick auf excitonische und geladene Anregungszustände ist Hauptanliegen dieser Arbeit.

Neue elektronische Übergänge haben als Voraussetzung das Auftreten neuer Potentialminima, die tiefer als $3/2 kT$ sind, so dass eine definierte Kern-Geometrie vorliegen kann. Bei *Charge-Transfer-Komplexen* tritt dieses Minimum im elektronischen Grundzustand auf; bei *Exciplexen* zeigt nur der elektronisch angeregte Zustand eine solche Stabilisierung. Diese beiden Komplextypen werden nun zunächst im Vakuum anhand zweier beliebiger Moleküle G und H betrachtet. Erst danach werden die Modelle explizit auf Sauerstoff im Festkörper angewendet.

2.4.1 Charge-Transfer-Komplexe

Abb. 7 zeigt die möglichen Elektronenkonfigurationen für einen Komplex aus D und A. Hierbei wird angenommen, dass die Grenzorbitale von A tiefer liegen als die von D, was A in Bezug auf D zu einem Elektronenakzeptor macht. Umgekehrt ist D in Bezug auf A ein Elektronendonator.

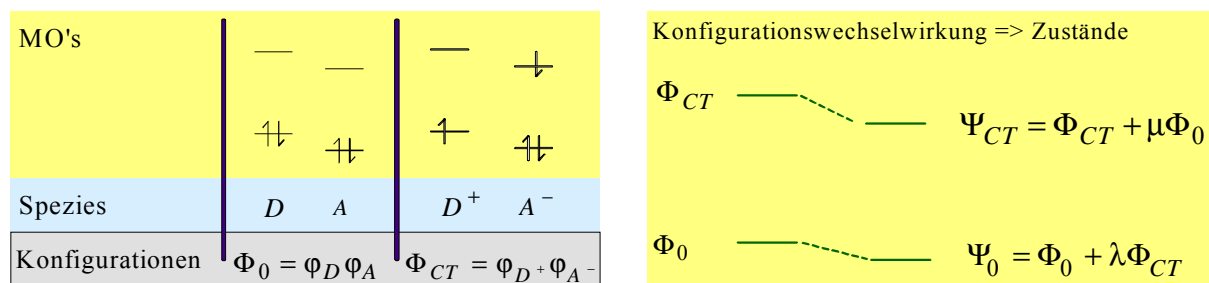


Abb. 7: Konfigurationen und Zustände für einen CT-Komplex. Links: Grundkonfiguration und angeregte Konfiguration; rechts: Grund- und Anregungszustand nach Konfigurationswechselwirkung.

Die Grundkonfiguration Φ_0 des Komplexes aus D und A setzt sich zusammen aus den Grundzuständen der isolierten Moleküle φ_D und φ_A . Der niedrigst energetische elektronische Anregungskonfiguration entspricht einem Übergang eines Elektrons vom HOMO von D auf das LUMO von A. Dabei entsteht das Ionenpaar D^+A^- , weshalb die entsprechende Konfiguration Charge-Transfer-Konfiguration genannt wird. Wie ein Blick auf Abb. 7 zeigt, liegen Grund- und erste angeregte Konfiguration des Komplexes energetisch viel enger zusammen als bei den isolierten Molekülen. Bei der Bildung der Zustände muss deswegen

die Konfigurationswechselwirkung berücksichtigt werden. Nach Mulliken bekommt der Grundzustand des Komplexes einen Charge-Transfer-Anteil,

$$\Psi_0 = \Phi_0 + \lambda\Phi_{CT}, \quad (2.44)$$

während dem angeregten Zustand die Grundkonfiguration beimischt:

$$\Psi_1 = \Phi_{CT} + \mu\Phi_0 \quad (2.45)$$

Diese Konfigurationswechselwirkung verursacht die Stabilisierung des Grundzustandes im Vergleich zu den isolierten Molekülen. Der Parameter μ und λ in Gl. (2.44) sind positiv und viel kleiner als 1; er bestimmt die Tiefe der Potentialmulde wie auch das Übergangsmoment für den CT-Übergang. Stabile CT-Komplexe zeigen im Allgemeinen deutlichere CT-Banden.

Die Energie des CT-Übergangs ergibt sich zu:

$$E_{CT} = E_{HOMO}^D - E_{LUMO}^A + J + 2K \quad (2.46)$$

Hierin ist J die Coulombsche Energie, die für ein Elektron-Loch-Paar negativ ist und die CT-Übergangsenergie umso mehr *erniedrigt*, je geringer der Gleichgewichtsabstand des CT-Komplexes ist. Bei geringen Abständen muss die Austauschwechselwirkung K berücksichtigt werden.

Nach Rehm und Weller kann man die experimentelle Übergangsenergie mit einer Genauigkeit von 0.1 eV vorhersagen, wenn man die elektrochemischen Halbstufenpotentiale des Donors und Akzeptors in Lösung kennt:

$$\Delta E_{CT} \approx Ox_{1/2,H} - Red_{1/2,G} + 0.15eV. \quad (2.47)$$

Für alle in dieser Arbeit behandelten Substanzklassen liegen elektrochemische Halbstufenpotentiale vor (Polythiophene: Abdou et al.,⁷³ PcZn: Hesse und Schlettwein⁵², 2PV: Renak et al.⁵³ In Abb. 8 wird mit diesen Informationen die Lage der Absorptionsbande des CT-Komplexes zwischen konjugiertem Molekül und Sauerstoff vorhergesagt.

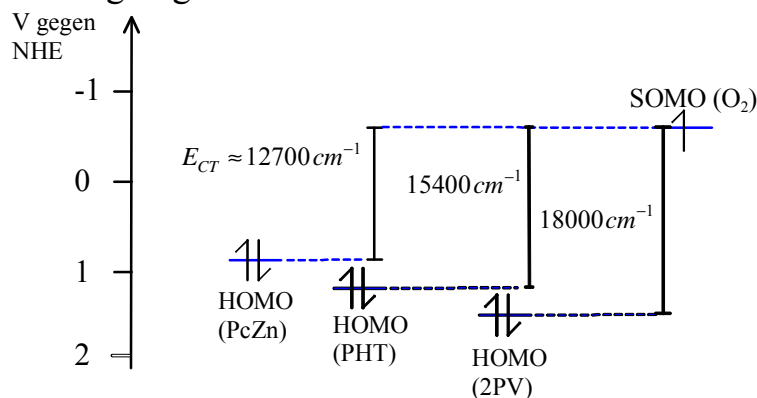


Abb. 8: Vorhersage der CT-Übergänge in den CT-Komplexen zwischen Sauerstoff und PcZn,⁵² Poly-(3hexyl)thiophen(PHT)/O₂,⁷³ und 2PV⁵³ mit der Abschätzung von Rehm und Weller (Gl.(2.47)).

2.4.2 Exciplexe

Oft ist der Parameter λ in Gl. (2.44) so klein, dass die Stabilisierung des Grundzustandes geringer ist als die thermische Energie. Dies rührt daher, dass die CT-Konfiguration Φ_{CT} meist eine beträchtlich höhere Energie aufweist als die Grundzustandskonfiguration Φ_0 . Solche Konfigurationen mischen dann im Allgemeinen nur wenig. Im angeregten Zustand eines Dimers hat man dagegen vier Konfigurationen ähnlicher Energie; die Mischung und damit verbunden die Aufspaltung wird also stark sein. Aus vier Konfigurationen werden vier Anregungszustände:

$$\Psi_j = c_{1,j}\Phi_M\Phi_{M^*} + c_{2,j}\Phi_{M^*}\Phi_M + c_{3,j}\Phi_{M^-}\Phi_{M^+} + c_{4,j}\Phi_{M^+}\Phi_{M^-} \quad (2.48)$$

Die sich daraus ergebende Aufspaltung ist abhängig vom Abstand der beteiligten Moleküle. Der erste angeregte Zustand hat bei einem Gleichgewichts-Abstand x_E ein Potentialminimum. Trifft ein Molekül im angeregten Zustand auf ein Molekül im Grundzustand, so kommt es zur Bildung eines *Exciplexes*, der nur so lange stabil ist, wie er sich im angeregten Zustand befindet. Da die Desaktivierung in einen dissoziativen Grundzustand erfolgt, sind Exciplexe spektroskopisch durch breite, strukturlose Fluoreszenz unter Erhalt des Monomer-Absorptionsspektrums charakterisiert. Bei einem Dimer aus identischen Molekülen gilt $|c_1|=|c_2|$ und $|c_3|=|c_4|$ und außerdem $\{c_1, c_2\} \gg \{c_3, c_4\}$. Diesen Spezialfall nennt man *Excimer*. Besteht das Dimer aus verschiedenen Molekülen, so ist der Beitrag der CT-Zustände zahlenmäßig größer; bei Donor-Acceptor-Komplexen hat der angeregte Zustand überwiegend CT-Charakter. Des Weiteren gilt dann $|c_1| \neq |c_2|$ und $|c_3| \neq |c_4|$.

Excimere und Exciplexe sind auch im Festkörper möglich. Der Unterschied ist zum Einen, dass im Festkörper der Abstand x nur in engen Grenzen variabel ist, zum anderen, dass in der Kristallstruktur die molekulare Orientierung der nächsten Nachbarn festgelegt ist. Abb. 9 vergleicht die spektroskopischen Eigenschaften von Oligophenylenvinylenen und Pyren. In Pyren ist die zur Ausbildung von Dimeren notwendige koplanare Anordnung gegeben; die Moleküle befinden sich in einem Abstand von 3.55 Å. Nach Anregung eines einzelnen Pyrenmoleküls bildet dieses mit seinem Nachbarn ein Excimer unter Verringerung des intramolekularen Abstands auf 3.33 Å. In einem idealen Oligophenylenvinyl - Kristall ist eine Excimerbildung nicht möglich. Daher sind die Gleichgewichtsabstände im Grund- und im angeregten Zustand sehr ähnlich. Es gilt also das Excitonenmodell.

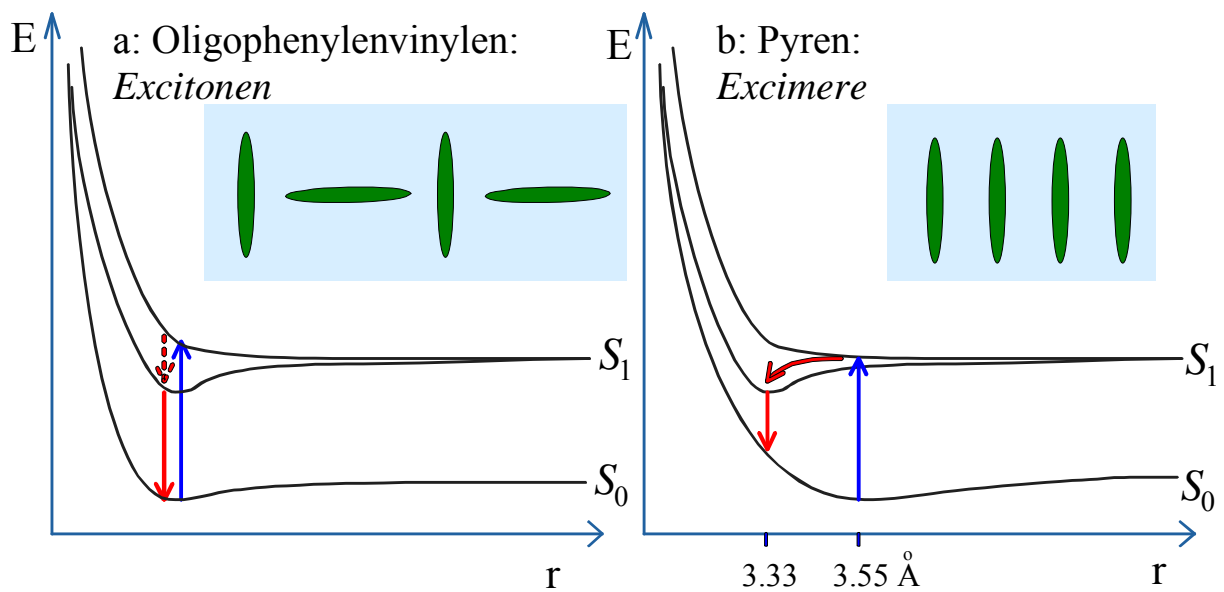


Abb. 9: Schematische Gegenüberstellung der Potentialkurven von Grund- (S_0) und angeregtem Zustand (S_1) eines Excitons (a) und eines Excimers (b) im Festkörper. Absorption ist als blauer Pfeil nach oben, Fluoreszenz als roter Pfeil nach unten angedeutet. Beim Exciton erfolgt Fluoreszenz nach interner Konversion von Anregungsenergie, beim Excimer dagegen nach Translation ins Energieminimum des S_1 -Zustandes.

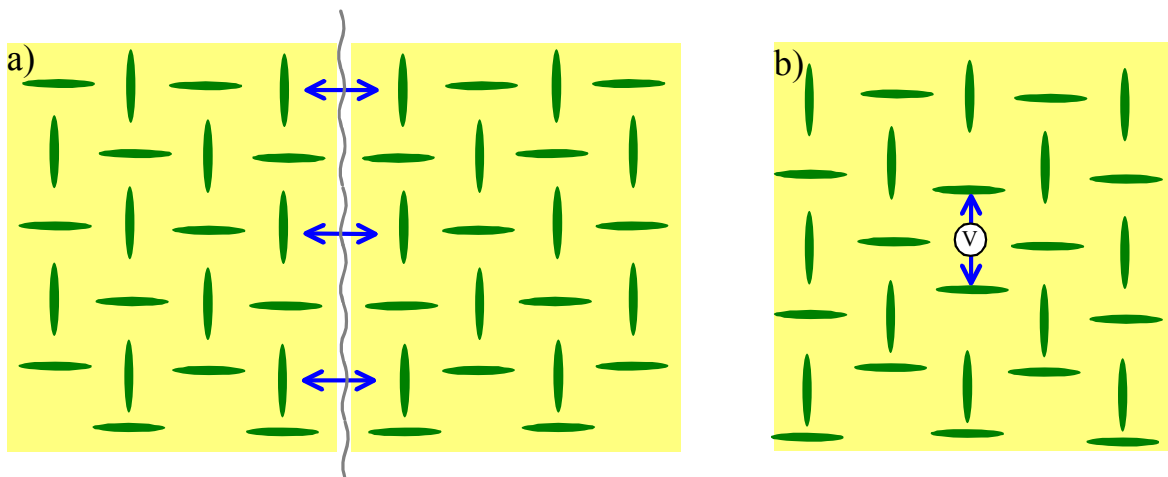


Abb. 10: Defekte, die in Herringbone-Strukturen zur Excimerbildung führen können: a) Versetzung (1-dimensional); b) Fehlstelle, mit V gekennzeichnet (0-dimensional).

In molekularen Kristallen ist die Gitterenergie viel niedriger als in anorganischen, die durch ionische Kräfte zusammengehalten werden. Dementsprechend höher ist bei molekularen Kristallen die Gleichgewichts-

Konzentration an Fehlstellen, die im Promillebereich liegen kann und damit spektroskopisch nachweisbar wird. Solche Fehlstellen können Orte sein, wo sich im angeregten Zustand Excimere ausbilden können, selbst wenn dies im idealen Kristall nicht möglich ist. Eine Möglichkeit hierzu sind Versetzungen, durch die die Moleküle im Grenzbereich in die eigentlich ungünstige koplanare Anordnung gebracht werden (Abb. 10, linke Seite). Eine andere Möglichkeit sind Punktdefekte wie z.B. Fehlstellen (Abb. 10, rechte Seite), die eine lokale Kompression erzeugen, welche die Moleküle in eine günstige „Startposition“ zur Excimerbildung bringt (d.h., negativer Gradient der S_1 -Potentialkurve am Ort des S_0 -Minimums). Die starke Rotverschiebung zwischen Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum sowie das Fehlen von Struktur im Fluoreszenzspektrum bei manchen OPV's wird mit Excimerbildung in Verbindung gebracht.

2.5 Desaktivierung primärer Anregungszustände

Elektronische Anregung ist ein Nichtgleichgewichtszustand, d.h., ein Freiheitsgrad des Systems enthält viel mehr Energie als es dem Gleichverteilungssatz der Energie entspricht. Auf dem Weg ins thermische Gleichgewicht gibt es eine Reihe von Desaktivierungspfaden, die entweder zu neutralen oder zu geladenen Spezies führen.

2.5.1 Desaktivierung in neutrale Zustände

Im allgemeinen Fall führt elektronische Anregung zu einem *heißen* elektronisch angeregten Zustand S_n^* , d.h., es sind außer der elektronischen Anregung auch noch Schwingungsmoden und Rotationszustände angeregt. Da diese Zustände energetisch sehr dicht liegen, können Übergänge durch intramolekulare Fluktuationen erfolgen. Diese vollziehen sich im Zeitmaßstab um 10^{-13} s mit der Rate k_{therm} ; das Ergebnis ist ein thermalisierter elektronischer Anregungszustand S_n . Ist $n > 1$, so ist die innere Umwandlung relativ schnell, da vom (n-1)ten Anregungszustand schwingungsangeregte Niveaus bis zum S_n -Zustand hinaufreichen. Dabei entsteht mit der Rate k_{IC}^n ein heißer S_{n-1}^* -Zustand, der wieder thermalisiert wird etc. Der thermalisierte S_1 -Zustand hingegen hat eine deutlich geringere Wahrscheinlichkeit zur inneren Konversion, da die Zustandsdichte der schwingungs- und rotationsangeregten Zustände des elektronischen Grundzustandes relativ gering ist. Daher ist die Verweilzeit auf dem Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Zustandes relativ lang, so dass langsame Prozesse wie die Fluoreszenz und die Energieübertragung von

diesem Niveau aus starten.

Die Fluoreszenz erfolgt mit einer Ratenkonstanten k_F nach Frank-Condon in einen schwingungsangeregten Grundzustand S_0^* , der wiederum mit der Ratenkonstanten k_{therm} thermalisiert. Die Feinstruktur der Fluoreszenz weist auf die Schwingungsstruktur des Grundzustandes.

Die Energieübertragung (im Falle *sehr schwacher Wechselwirkung*) geht aus von einem vollständig thermalisierten elektronischen Anregungszustand. Dabei unterscheidet man zwei Mechanismen:

Der *Förster-Mechanismus* hat eine Reichweite von 0.5 -1 nm zwischen Energiedonor (D) und Energieakzeptor (A). Für die Ratenkonstante gilt in der Dipol-Dipol-Näherung:

$$k_{Förster} = J_{ov} \frac{2\pi}{\hbar} c \frac{f_D f_A}{r^6 \bar{\nu}^2} \Phi_a^2(\Phi) \quad (2.49)$$

Dabei sind J_{ov} der spektrale Überlapp zwischen Emissionsspektrum des Donors und Absorptionsspektrum des Akzeptors, f_D und f_A sind die Oszillatorstärken der entsprechenden Übergänge und $\Phi_a^2(\Phi)$ ist die Winkelabhängigkeit der Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Aufgrund des r^6 -Terms reagiert die Resonanz-Energieübertragung extrem sensitiv auf kleinste Änderungen im intramolekularen Abstand.

Bei Abständen $r < 0.1 \text{ nm}$ gilt der *Dexter-Mechanismus* mit exponentieller Abstandsabhängigkeit. Ein wichtiger Unterschied zwischen Dexter- und Förster-Mechanismus ist, dass die Energieübertragung bei Dexter unter Spinertalt verläuft, während sich beim Förster-Transfer der Spin umkehren kann.

Als Konsequenz der Energieübertragung befindet sich der angeregte Zustand entweder auf einem anderen Molekül derselben Art, oder auf einem Gastmolekül. Diese Verhältnisse sind in Abb. 11 verdeutlicht. Energieübertragung auf ein gleichartiges Molekül führt wieder zu M-Fluoreszenz, allerdings von einer anderen Position aus; Energieübertragung auf ein Gastmolekül führt zu A-Fluoreszenz bzw. zu *Fluoreszenzlöschung*, wenn die Quantenausbeute der A-Fluoreszenz niedriger ist oder in einem anderen Wellenlängenbereich als die M-Fluoreszenz.

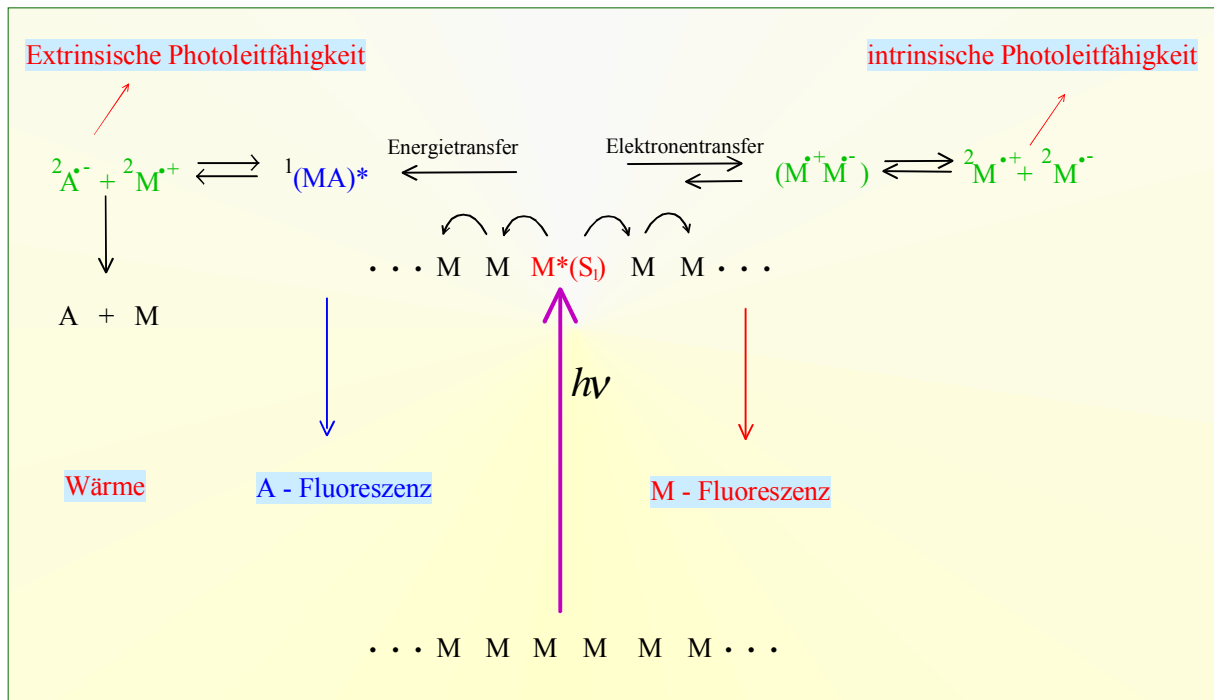


Abb. 11: Überblick über die Möglichkeiten der Desaktivierung angeregter Zustände im Festkörper bei Anwesenheit eines Akzeptors A.

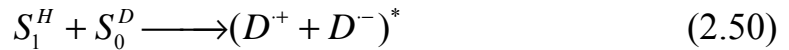
2.5.2 Erzeugung freier Ladungsträger

Unter *freien Ladungsträgern* versteht man geladene Zustände, die sich unabhängig von der Gegenladung bewegen können. Die Bildung freier Ladungsträger geschieht entweder nach dem Interband-Mechanismus oder durch Ionisation von Frenkel-Excitonen. Beim Interband-Mechanismus wird das Elektron direkt ohne Zwischenstufen ins Leitfähigkeitsband angehoben. Dies ist der Normalfall für kovalente Halbleiter, deren Bänder viel breiter als die thermische Energie $3/2 kT$ eines Elektrons sind. Optische Absorption führt also direkt zu einem stark delokalisierten Elektron-Loch-Paar. Experimentelle Kriterien für das Vorliegen des Interband-Mechanismus sind

1. Optische Absorption und Photoleitfähigkeit beginnen bei derselben Wellenlänge
2. Die primäre Elektron-Loch-Quantenausbeute $\phi_{eh} = n_{eh} / n_{abs}$ (der Quotient aus der Zahl der erzeugten Elektron-Loch-Paare und der Zahl der absorbierten Photonen) ist nahe bei 1. Insbesondere ist sie oberhalb der Absorptionskante unabhängig von der Photonenenergie und wird nur durch nachfolgende Rekombinationsprozesse erniedrigt.

3. Die primäre Elektron-Loch-Quantenausbeute ist feld- und temperaturunabhängig
4. Für die betreffende Übergangsenergie muss ein leeres oder teilweise besetztes Band zur Verfügung stehen.

Die Ionisation von Frenkel-Excitonen erfolgt normalerweise an einem Defekt, der entweder für das Elektron oder für das Loch eine Falle darstellt:



Von einem elektronisch angeregten Molekül S_1^m aus dem Wirtsgitter geht beispielsweise ein Elektron über auf den Defekt. Es entsteht ein Exciplex im schwingungsangeregten Zustand, denn bei der Bildung wird Energie frei:

$$\Delta E_{EI} = I_c^H - E_{S_0 \rightarrow S_1} - A_g^G + \Delta P(r) + W(r) \quad (2.51)$$

Hierin ist $\Delta P = P(r) - P(\infty)$ und damit positiv (destabilisierend), während W negativ (stabilisierend) ist. Die Eigenschaften dieser Gleichung sind in Abb. 12 für Anthracen verdeutlicht.

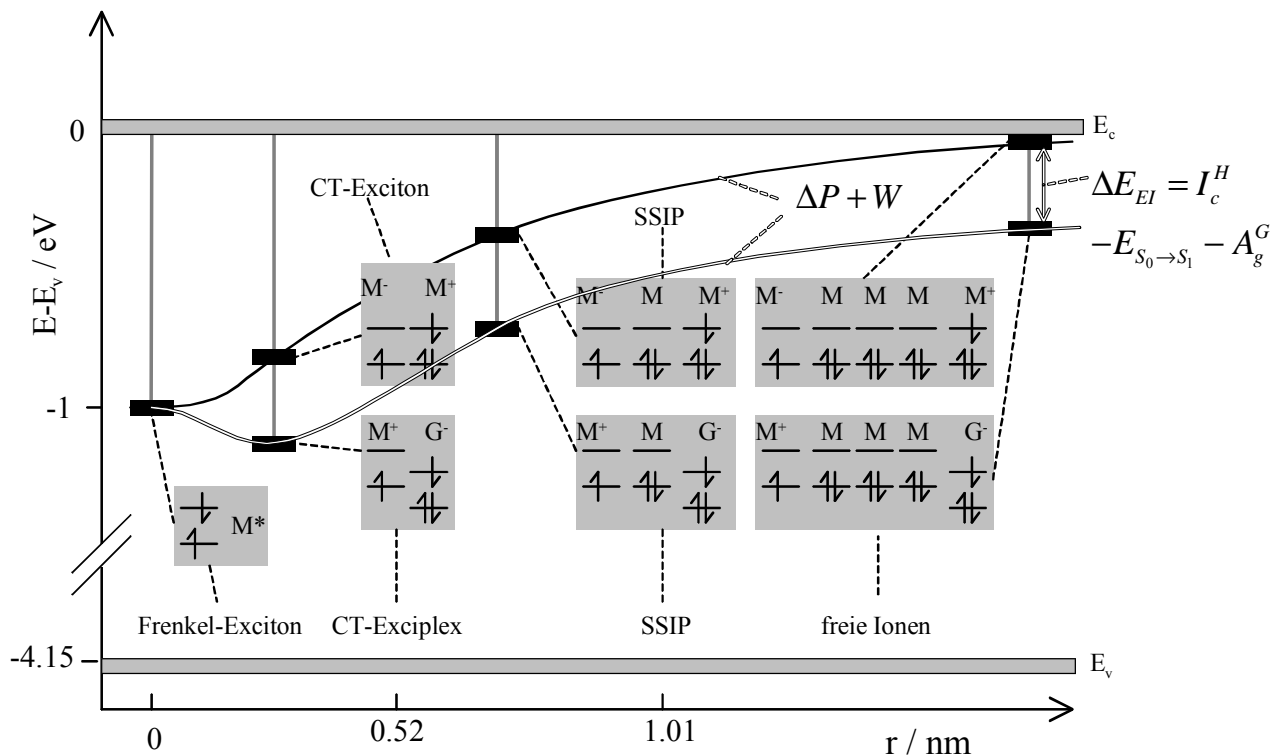


Abb. 12: potentielle Energie gebundener und freier ionischer Zustände als Funktion des Abstands r voneinander in kristallinem Anthracen. entspr. Gl. (2.51). Als Gastmolekül wurde ein Akzeptor angenommen.

Der energetische Abstand zwischen dem Frenkel-Exciton und dem Leitungsband beträgt etwa 1 eV. Die Bildung eines CT-Excitons aus zwei gleichen Molekülen ist nur unter Energiezufuhr möglich, während die Bildung eines CT-Exciplexes Energie freisetzt. Diese Energie steckt in den Schwingungsfreiheitsgraden und kann dazu führen, dass sich die Ladungen noch weiter voneinander entfernen. Dies ist nur gegen die nach wie vor bestehende Coulombanziehung der Ladungen möglich. Man hat dann ein *Ionenpaar im Lösungsmittelkäfig* (engl. *Solvent Separated Ion Pair*, SSIP), wobei als Lösungsmittel hier die neutralen Moleküle anzusehen sind, die zwischen den geladenen Molekülen liegen. Für den Grenzfall $r \rightarrow \infty$ bekommt man freie Ladungsträger.

Bei niedriger Lichtintensität und hoher Defektkonzentration (die auch nach Ausheizen im Hochvakuum weiterhin besteht) ist die defektinduzierte Dissoziation von Frenkel-Excitonen bei weitem der dominierende Mechanismus zur Erzeugung freier Ladungsträger.

2.5.3 Abhängigkeit der Ladungsträgerausbeute von elektrischem Feld und Einstrahlwellenlänge nach Onsager

Viele organische Festkörper zeigen eine Zunahme der Ladungsträgerausbeute bei höherer Temperatur und elektrischem Feld. Die Anwendung der Onsagerschen Theorie der geminalen Rekombination ergibt in vielen Fällen Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Man geht davon aus, dass ein neu erzeugtes Ionenpaar über eine gewisse Überschussenergie verfügt. Die Ionen geben ihre überschüssige Energie innerhalb von $t_{therm} \approx 10^{-13} s$ an das Gitter ab. Da die Hoppingzeit für CT-Excitonen, t_{hop} , in der gleichen Größenordnung ist, können die Ionen während der Thermalisierung einige Sprünge ausführen. Da sich die Marschrichtung bei jedem Sprung ändern kann, ergibt sich der Onsager-Abstand r_0 als Wurzel des mittleren Verschiebungsquadrats D_{CT} zum Zeitpunkt der Thermalisierung:

$$r_0 \approx \sqrt{D_{CT} \tau_{therm}} \quad (2.52)$$

Man fragt nun nach der Wahrscheinlichkeit f dafür, dass thermalisierte Ionen im Abstand r_0 , durch weitere statistische Sprünge ihr gegenseitiges Coulombpotential überwinden, dem noch ein äußeres elektrisches Feld der

Stärke \underline{E} überlagert ist.. Dabei ist f abhängig vom Winkel θ zwischen dem Ortsvektor \underline{r} , der die beiden Ionen miteinander verbindet, und dem Feld \underline{E} :

$$f(r, \theta) = e^{-A} e^{-B} \sum_m \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^m}{m!} \frac{B^{m+n}}{(m+n)!}$$

$$A = 2q/r, \quad B = \beta r(1 + \cos\theta), \quad (2.53)$$

$$q = e^2 / 8\pi\epsilon\epsilon_0 kT, \quad \beta = eE / 2kT$$

Man erhält im dreidimensionalen Raum Ellipsoide, die Punkte gleicher Separations- Wahrscheinlichkeit f verbinden (Abb. 13).

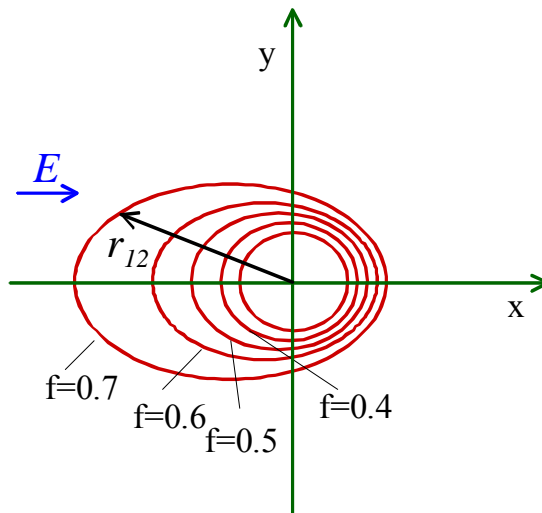


Abb. 13: Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit f für ein Ladungsträgerpaar, der geminalen Rekombination zu entkommen, als Funktion des Ortsvektors thermalisierter Ladungsträger r_{12} , relativ zu einem äußeren elektrischen Feld \underline{E} (nach Gl. (2.53)).

Auf die Ausbeute freier Ladungsträger Φ kommt man, indem man $f(r, \theta)$ mit der Initialverteilung $g(r, \theta)$ der thermalisierten Ladungsträger multipliziert und über den Raum integriert:

$$\Phi = \Phi_0 \int g(r, \theta) f(r, \theta) d\tau \quad (2.54)$$

Hierbei ist Φ_0 die Primärquantenausbeute des betrachteten Ionisationsprozesses. Für mittlere Feldstärken und ein isotropes Medium erhält man als Abhängigkeit von der Feldstärke:

$$\Phi(E) = 4\pi\Phi_0 (1 + 2\beta q) \int_0^{\infty} e^{-2q/r} g(r) r^2 dr \quad (2.55)$$

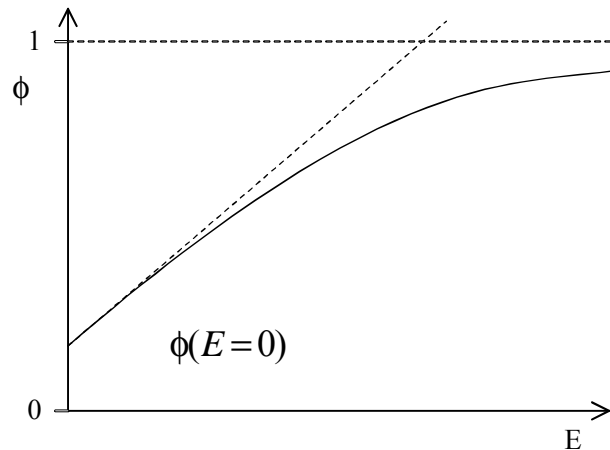


Abb. 14: Abhängigkeit der Ladungsträgerquantenausbeute ϕ vom angelegten Feld E nach Onsager.

Da nur β feldabhängig ist (das Integral ist eine Konstante), ergibt sich in der Auftragung ϕ gegen eine Gerade mit positiver Steigung und positiven y-Achsenabschnitt, der die Ladungsträgerausbeute ohne äußeres Feld wiedergibt (Abb. 14).

Die *Aktivierungsenergie* der Ladungsträgerausbeute ergibt sich durch entsprechende Vereinfachungen zu

$$E_a = e^2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_0. \quad (2.56)$$

Dies entspricht anschaulich derjenigen Coulombanziehung, die im Thermalisationsabstand r_0 noch zu überwinden ist.

Der Onsagermechanismus steht im Einklang mit experimentellen Befunden v.a. bei anorganischen Systemen. Bei vielen organischen Systemen (z.B. bei Phthalocyaninen und Oligophenylvinylenen) wird allerdings die geforderte Abhängigkeit der Ladungsträgerausbeute von der Photonenenergie (die über r_0 in die Onsagergleichung eingeht) nicht gefunden. Noolandi und Hong⁵⁴ schlugen daher einen modifizierten Mechanismus vor, indem sie die *sichere* Rekombination bei $r=0$ durch eine Reaktionskugel mit *endlicher* Reaktionsgeschwindigkeit ersetzen. Diese Behandlung ist das mathematische Äquivalent zur inneren Konversion von Überschussenergie ohne Beteiligung von Sprüngen, d.h., wenn $\tau_{therm} \ll \tau_{hop}$. Damit geht das Gedächtnis für die Anregungsenergie verloren, weshalb die Separationswahrscheinlichkeit unabhängig von der Anregungsenergie wird. Dieses Verhalten wird in Phthalocyaninen gefunden; zudem werden die Abhängigkeit der Fluoreszenzlöschung und der Ladungsträgerausbeute von der Feldstärke durch das Noolandi/Hong-Modell besser wiedergegeben.

Schließlich sei noch auf die Standardwerke verwiesen, die die Quellen für dieses Kapitel bilden.^{55,56}

2.6 Diffusion von Sauerstoff in kondensierter Materie

Unter Diffusion versteht man makroskopisch die Änderung der ortsabhängigen Konzentration $C_i(x, y, z)$ der Komponente i in einem beliebigen Medium. Mikroskopisch kommt sie durch zufällige Platzwechselforgänge zustande, die durch thermische Bewegung induziert werden und daher gegebenenfalls mit einer Aktivierungsenergie assoziiert sind. Dementsprechend gibt es zur Modellierung von Phänomenen, die durch zufällige Platzwechselforgänge zustande kommen, den mikroskopischen und den makroskopischen Ansatz.

Das makroskopische Diffusionsmodell teilt das vorhandene Volumen in beliebig kleine Elemente und löst die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{dN}{dt} = -DA \text{grad } C \quad (2.57)$$

mit A als der Fläche einer Wand des Volumenelements und D als dem Diffusionskoeffizienten. Mittels Grenzübergang kommt man auf das 2. Ficksche Gesetz

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \sum_{x_i} \frac{\partial^2 C}{\partial x_i^2} \quad (2.58)$$

mit x_i als den 3 kartesischen Koordinaten. Die Lösungen des zweiten Fickschen Gesetzes hängen von den Randbedingungen ab⁵⁷.

Die *Sorption von Sauerstoff in dünnen Filmen* lässt sich beschreiben durch Diffusion in eine Schicht der Dicke l , die nur von ihrer oberen Begrenzungsfläche her Sauerstoffzutritt gewährleistet, während der Sauerstoff an den Seitenwänden und am Boden reflektiert wird. Ferner setzt man voraus, dass die Oberflächenbelegung, die ja die Sorption speist, verzögert auf die Änderung des Partialdrucks ansprechen kann, falls ein aktivierter Schritt vorliegt. Man nimmt dabei einen exponentiellen Verlauf der Oberflächenbelegung mit der Zeit an:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - e^{-\beta t} \quad (2.59)$$

mit C_0 als der Gleichgewichts-Oberflächenbelegung für den neuen Partialdruck p , und β als der Geschwindigkeitskonstante für die

Einstellung des Gleichgewichts. Für die gesamte sorbierte Menge M ergibt sich dann:

$$M = 2lC_0 \left[1 - \left(\frac{D}{\beta l^2} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\beta t} \tan \left(\frac{\beta l^2}{D} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2}}}{(2n+1)^2 \left[1 - (2n+1)^2 \frac{D \pi^2}{4\beta l^2} \right]} \right] \quad (2.60)$$

Darin ist l die Schichtdicke und D der Diffusionskoeffizient des sorbierten Stoffes. Diese Gleichung lässt sich leicht durch nichtlineare Regression an eine Sorptionsmessung anpassen, da sie nur 2 frei wählbare Parameter enthält, nämlich β und D . Man berechnet die Summe nur bis zum 5. Glied, da eine genauere Rechnung nur im Bereich um $t=0$ zu einer höheren Präzision führt. Hier ist aber infolge experimenteller Limitationen die Messkurve ohnehin unpräzise.

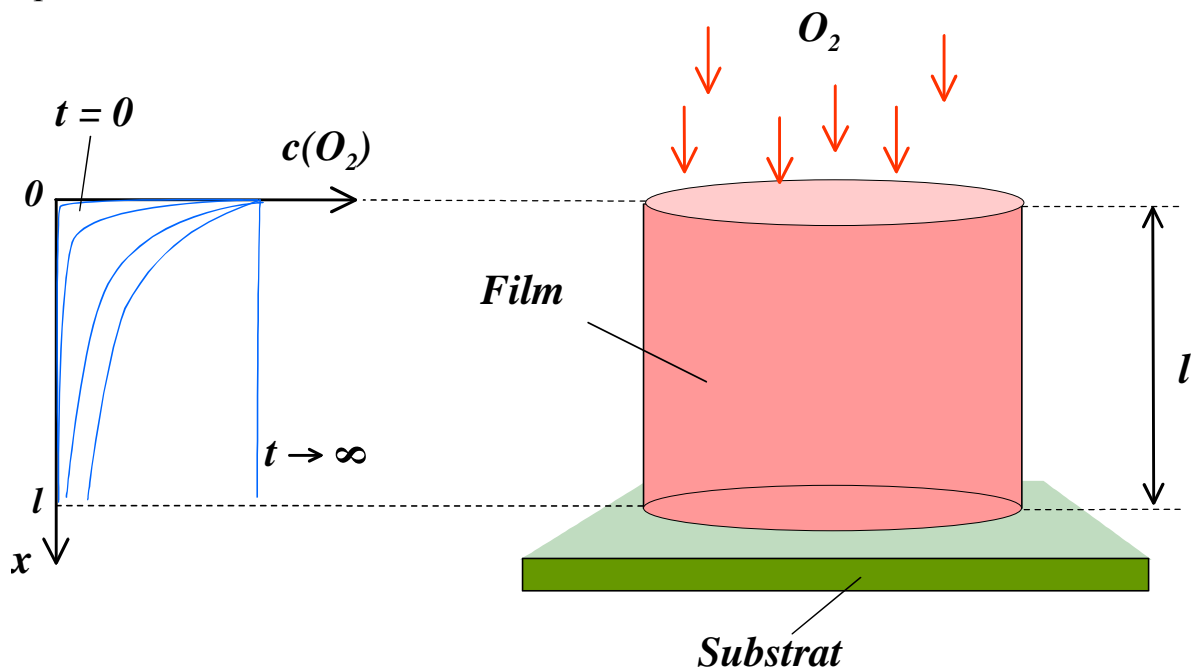


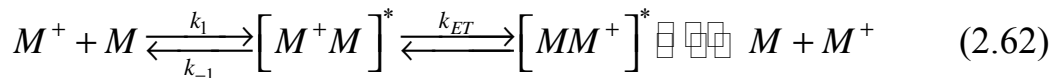
Abb. 15: Diffusion in eine Schicht der Dicke l . Zutritt von Sauerstoff nur durch die obere Begrenzungsfläche der Schicht; die Seitenwände und das Substrat sind undurchlässig. Auf der linken Seite ist die Sauerstoffkonzentration zeit- und orts aufgelöst dargestellt. Die Flächen zwischen den Kurven und der x -Achse entsprechen der gesamten zu einer gegebenen Zeit t sorbierten Menge M an Sauerstoff nach Gl. (2.60).

2.6.1 Ladungstransport in organischen Filmen

In organischen Festkörpern ist die Bildung eines "freien Ladungsträgers" gleichbedeutend mit der Bildung eines organischen Radikals. Die Bewegung dieser Ladung erfordert Elektronentransfer von einem Molekül auf das andere:



mit k_h als der Ratenkonstanten für diesen Hopping-Prozess. Damit dieser Prozess mit der Ratenkonstanten k_{ET} stattfinden kann, müssen sich die Moleküle in einem aktivierten Komplex befinden. Die Bildung dieses Komplexes erfolgt aktiviert mit der Ratenkonstanten k_I :



Geht man davon aus, dass die Rückreaktion mit der Ratenkonstanten k_{-1} vernachlässigbar ist, und dass der eigentliche Elektronentransfer schnell ist gegen die Bildung des aktivierten Komplexes ($k_{ET} \gg k_I$), dann wird k_I der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Gesamtreaktion (2.61).

$$k_h \approx k_I = k_{I,0} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{a,h}}{kT}} \quad (2.63)$$

Darin ist $k_{I,0}$ der präexponentielle Faktor in der Größenordnung einer Schwingungsfrequenz ($\approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$) und $\Delta E_{a,h}$ die Aktivierungsenergie zur Bildung des aktivierten Komplexes. Den Diffusionskoeffizienten D_h erhält man durch Multiplikation mit dem Quadrat der Gitterkonstanten a :

$$D_h = k_h a^2 \quad (2.64)$$

Die Beweglichkeit μ_h für den Hopping-Prozess ergibt sich aus der Einstein-Beziehung

$$\mu_h = -\frac{e}{kT} D_h \quad (2.65)$$

zu

$$\mu_h = -\frac{ea^2}{kT} k_{I,0} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{a,h}}{kT}} \quad (2.66)$$

Die *spezifische Leitfähigkeit* σ ist sowohl proportional zur Ladungsträgerdichte N_V als auch zur Ladungsträgerbeweglichkeit μ_h :

$$\sigma = e\mu_{h,n}N_{V,n} + e\mu_{h,p}N_{V,p} \quad (2.67)$$

Dabei ist e die Elementarladung. Der Index p bezeichnet positive, der Index n negative Ladungsträger. Bei extrinsischen Halbleitern trägt immer nur eine Ladungsträgersorte zur Leitfähigkeit bei.

Für genügend große Temperaturen und kleine Temperaturintervalle kann man

den präexponentiellen Faktor in Gl. (2.66) als temperaturunabhängig betrachten. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ist dann:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_{a,h}}{kT}} \cdot e^{-\frac{E_{a,cg}}{kT}} \quad (2.68)$$

Die gemessene *scheinbare Aktivierungsenergie* E_a (s. Kap. 4.2.2) ist damit die Summe aus der Aktivierungsenergie der Ladungsträgerbildung, $\Delta E_{a,cg}$, und der Aktivierungsenergie der Ladungsträgerbeweglichkeit, $\Delta E_{a,h}$.

3 Experimenteller Teil

3.1 Materialien

3.1.1 Oligo(phenylenvinylene)

Oligo(phenylenvinylene) **nPV** sind aus n Styren-Einheiten zuzüglich einer terminalen Phenylgruppe aufgebaut. Die Synthese erfolgt durch Kettenverlängerung;^{58,59,60} als Verunreinigung sind also immer die kürzerkettigen Homologen zu erwarten.

3.1.2 Oligothiophene

α -Oligothiophene **nT** sind aus α -verknüpften Thiopheneinheiten aufgebaut. Ihre Synthese erfolgt wie im Falle der **nPV** über Kettenverlängerung.⁶¹ Wie jene sind also auch die **nT** mit kürzerkettigen Homologen verunreinigt.

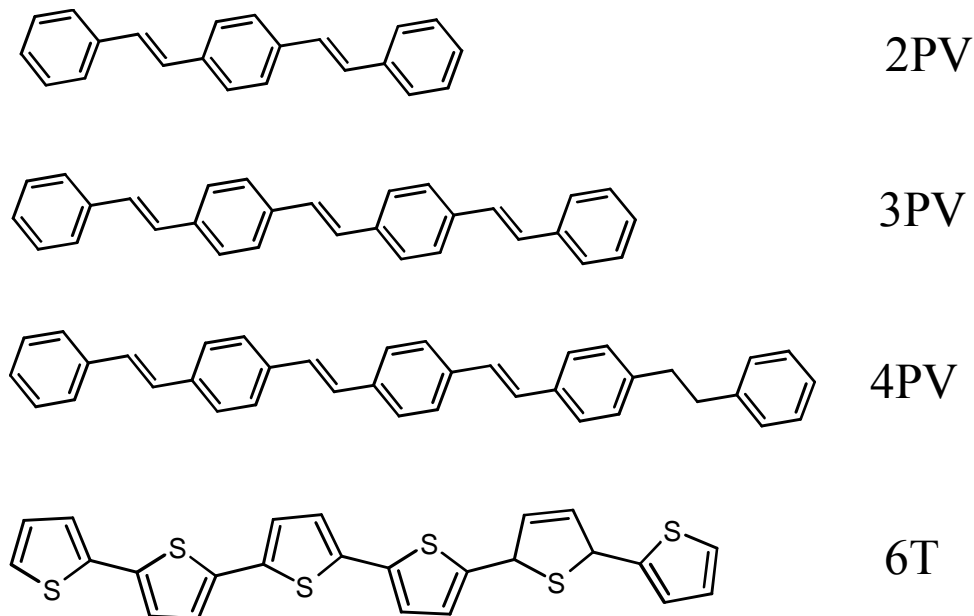


Abb. 16: Strukturen der Oligo(phenylenvinylene) **nPV** und von α -Sexithiophen **6T**.

3.1.3 Titanylphthalocyanine und -naphthalocyanine

Die in dieser Arbeit untersuchten Titanylphthalocyanine und -Naphthalocyanine werden in 4 Gruppen eingeteilt, die sich hinsichtlich ihrer optischen und elektrischen Eigenschaften stark unterscheiden: die 2,3-substituierten Titanylphthalocyanine (**1**, **2**, **3**, **4a-c**), die 1,4 substituierten Titanylphthalocyanine (**5a-c**), die linear annelierten Titanyl-naphthalocyanine mit **6** als einzigem Beispiel und die angular annelierten Naphthalocyanine, von denen ein unsubstituiertes Beispiel **7** und ein -vom peripheren Ring aus gesehen- 2,3-substituiertes Beispiel **8** dargestellt wurden.

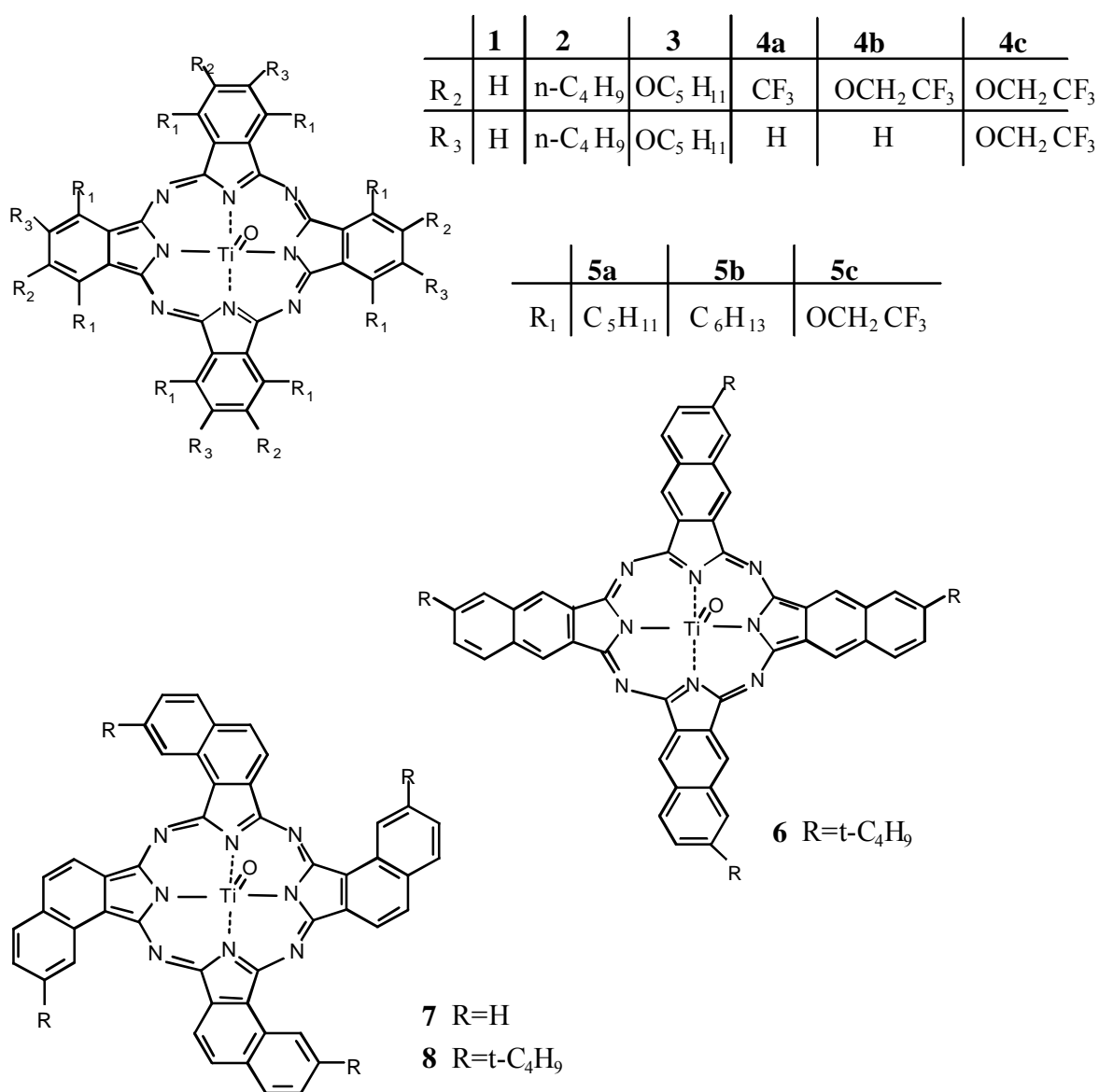


Abb. 17: Strukturen der Oxotitanylphthalocyanine und -naphthalocyanine.

Dabei ist zu beachten, dass die tetrasubstituierten Verbindungen **4a**, **b**, **6**, und **8** bei der Synthese als Gemisch von Konstitutionsisomeren anfallen, das nicht weiter aufgetrennt wurde. Allgemein fällt bei den Synthesen als Nebenprodukt das metallfreie Phthalo-/Naphthalocyanin an, das aber durch Säulenchromatographie meistens sauber abgetrennt werden kann.

3.2 Substrate

Als Substrate für die optische Spektroskopie wurden Quarzplättchen der Abmessungen 35 X 10 X 0,8 mm verwendet, die zuvor mit Aceton und mechanischer Einwirkung und mit Dichlormethan im Ultraschallbad gereinigt wurden. Im letzten Reinigungsschritt wurden sie mit hochreinem Dichlormethan unter Verwendung von Präzisions-Wischtüchern abgerieben.

Die elektrischen Messungen wurden mit Pt-Interdigitalelektroden auf Saphirsubstrat (Abb. 18) durchgeführt. Die Abmessungen waren:

Elektrodenabstand	$l = 0.1\text{ mm}$
Wirksame Breite der Elektrode:	$b = 5\text{ cm}$
Wirksame Höhe :	$d = \text{Schichtdicke des Films}$

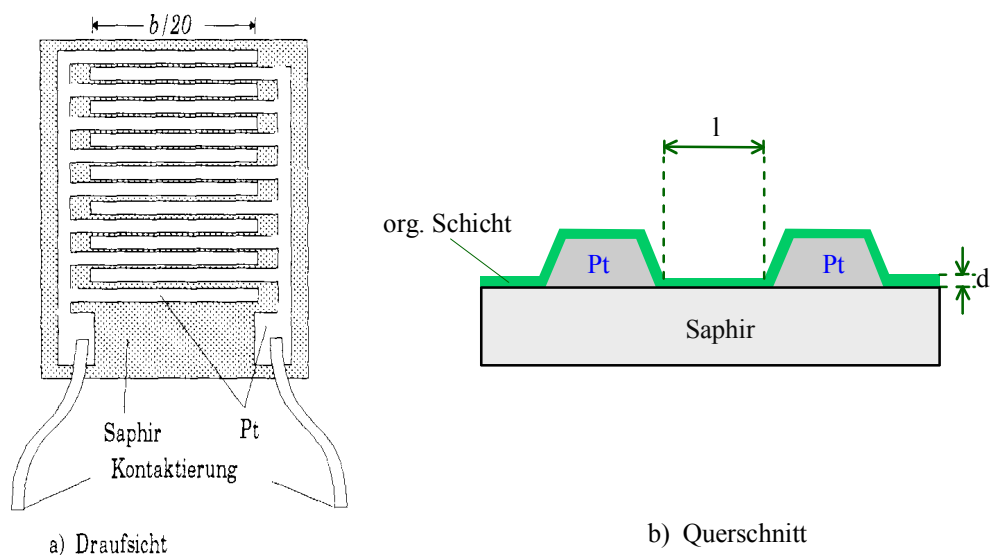


Abb. 18: Aufbau der Interdigitalelektrode

Diese Dimensionen führen auf eine Zellkonstante von

$$C_z = 2 \cdot 10^{-3} \frac{1}{d} \text{cm}^{-1} \quad (3.1)$$

3.3 Filmpräparation

Für die Filmpräparation standen zwei Verfahren zur Verfügung: die Vakuumsublimation und das Spin Coating. Die Vakuumsublimation benötigt Substanzen, die ohne Zersetzung verdampfbar sind; dagegen sind für das Spin Coating Löslichkeiten im Bereich von g/l Bedingung.

3.3.1 Vakuumsublimation

Die Vakuumsublimation wurde durchgeführt in einer thermischen Aufdampfanlage von Edwards. Die Substanz wurde (10 - 20 mg) in ein Wolframschiffchen gegeben, dessen nutzbare Fläche 10 X 30 mm² betrug. Zugabe von wenigen Tropfen Lösungsmittel (je nach Verbindung wurde Tetrahydrofuran oder Aceton benutzt) sorgte für innigen Kontakt zwischen Substanz und Schiffchen. In einem Abstand von 20 cm über dem Schiffchen befanden sich die Substrate. Evakuierung erfolgte mittels Diffusionspumpe bis auf einen Druck von $p_{start} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$, bevor mit der Bedampfung begonnen wurde. Die Schichtdicken wurden mit einem Schwingquarz bestimmt (Edwards FTM 4), der die Schichtdicke während der Bedampfung anzeigen konnte. Zur Kalibrierung der Aufdampfanlage (Abb. 19) wurde ein Objektträger **G** bedampft. Anschließend wurde die Absorption mittels eines Lasers und eines XY-Tisches gerastert vermessen. Dann wurde die Substanz heruntergewaschen und die Absorption in Lösung bestimmt. Aus der Absorption ergab sich über das Lambert-Beersche Gesetz die gesamte Stoffmenge an Substanz, die zuvor auf **G** war. Mit der bekannten Dichte der Verbindung im Festkörper konnte nun die orts aufgelöste Extinktion in orts aufgelöste Schichtdicke umgerechnet und ein Konturdiagramm aufgestellt werden (Abb. 19). Da sich das Schiffchen bei (40|0) unterhalb des Objektträgers befand, wurde von einer Schichtdickenverteilung ausgegangen, die sowohl zu x=40 mm als auch zu y=0 mm symmetrisch ist. Die gemessene Symmetrie bezüglich x=40 mm kann man in Abb. 19 gut erkennen. Als Ergebnis der Kalibration ergibt sich aus Abb. 19:

1) Auf der *aktiven Fläche* (2 X 3 mm) einer Interdigitalelektrode ist die Variation der Schichtdicke kleiner als 5 %.

2) Die Anzeige des Schwingquarzes stimmt mit der *tatsächlichen mittleren Schichtdicke am Ort der Elektrode* gut überein. Die Abweichung ist kleiner als 6 %.

Als Aufdampftrate wurde meistens 0.5 - 2 Å gewählt. Die Substrate waren mittels Widerstandsheizung beheizbar, die Temperatur mittels Widerstandsthermometer kontrollierbar, so dass die Substrate während der Sublimation auf der gewünschten Temperatur gehalten werden konnten.

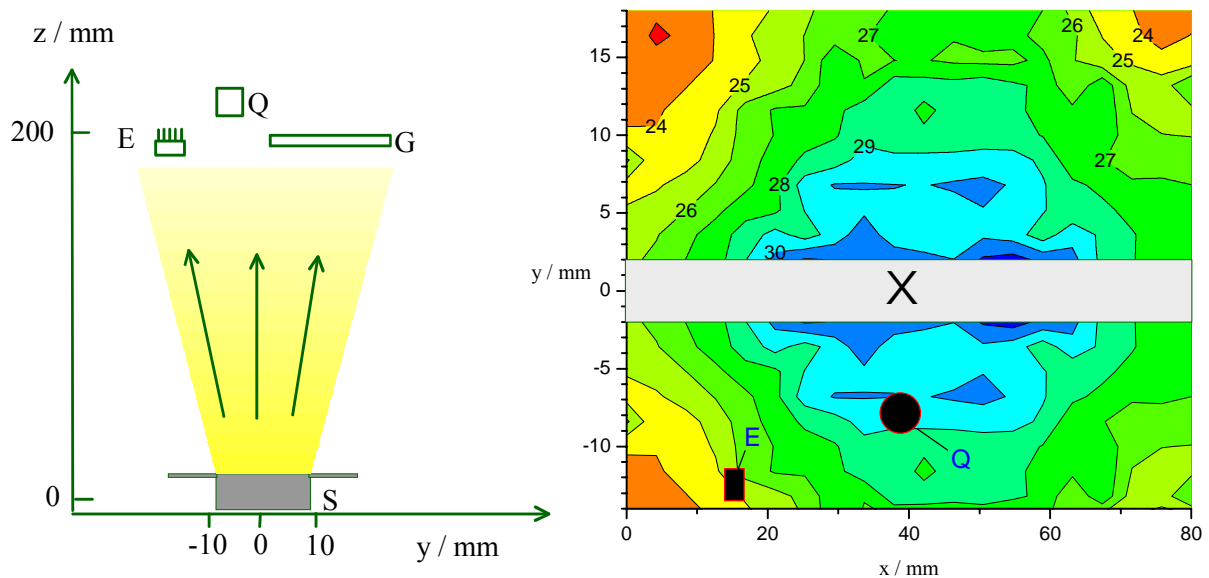


Abb. 19: Kalibration der Edwards-Aufdampfanlage mit PcTiO. Linke Seite: Seitenansicht mit der Position des Schiffchens (S), der Kammelektrode (E), des Schwingquarzes (Q) und des Objektträgers (G). Rechte Seite: Laterale Schichtdickenverteilung in der Höhe $z=200$ mm. Obere Hälfte: Laterale Schichtdickenverteilung auf G nach Bedampfung. (Anzeige des Schwingquarzes: $d=27.1$ nm). Untere Hälfte: für Q und E gültige Schichtdicken, ermittelt durch Spiegelung der von G erhaltenen Schichtdicken an der Geraden $y=0$. Die Zahlen an den Höhenlinien geben die Schichtdicke in nm an.

3.3.2 Spin Coating

Spin Coating erfolgte an Raumluft bei einer Maximaldrehzahl von 6000 U/min, bei Interdigitalelektroden nur 4000 U/min. Zur Einstellung der gewünschten Schichtdicke gab es zwei Möglichkeiten:

1) Variation der Zeitdauer bis zum Erreichen der Maximaldrehzahl. Je länger die Zeitdauer, umso höher die Schichtdicke. Es wurden Werte um 1-10 s verwendet.

2) Variation der Konzentration der Lösung im Bereich 1 - 5 mg / l. Es wurde ein Tropfen ($V = 20 \mu\text{l}$) der Verbindung auf die Mitte des zu beschichtenden Substrats aufgegeben. Die Variation der Substrattemperatur war nicht möglich, jedoch konnte durch Sättigung der Gasphase mit Dampf des verwendeten Lösungsmittels die Geschwindigkeit der Filmbildung variiert werden. Eine systematische Untersuchung findet sich in Kap. 4.1.2.3.1.

3.4 Optische Untersuchungen

3.4.1 UV-Vis-Spektroskopie

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften standen Absorptionsspektrometer (Perkin Elmer Lambda 2 und Lambda 19) zur Verfügung. Lösungen wurden in Zweisichtküvetten aus Suprasil[®]-Quarz (durchstrahlte Schichtdicke $l = 1\text{cm}$) gemessen gegen Hintergrundkorrektur des Lösungsmittels; Filme auf Quarz wurden senkrecht stehend in den Strahlfokus gebracht und gegen blankes Quarz als Hintergrundkorrektur vermessen. Der Strahl hatte im Fokus die Abmessungen $10 \times 1 \text{ mm}^2$. Filme aus dem Spin Coating-Prozess sind jedoch nur auf einer Fläche von max. $3 \times 3 \text{ mm}^2$ homogen, so dass der Strahl zur Vermessung von Spin Coating-Filmen mittels Abschattung auf die Abmessungen $3 \times 1 \text{ mm}^2$ gebracht wurde.

3.4.2 Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektren wurden aufgenommen mit einem Spex Fluorolog 222. Lichtquelle war eine 300 W Hochdruck-Xenonlampe, deren Licht einen 1 m Doppelmonochromator durchlief, bevor es auf die Probe fokussiert wurde. Das Fluoreszenzlicht wurde im 90° -Winkel zum einfallenden Licht in einen weiteren Doppelmonochromator fokussiert und mit einem kalibrierten Photomultiplier detektiert.

Die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenz zu Bestimmung der Fluoreszenzlöschung (siehe Kap.4.3.2.1.3) wurde simultan mit der Photoleitfähigkeit in einem anderen Aufbau bestimmt (siehe Kap. 3.5.1).

Quarzplättchens auf eine kalibrierte Photodiode gestrahlt, um die Lichtintensität in Echtzeit messen zu können. Um homogene Beleuchtung zu gewährleisten, wurde das Licht ohne Fokussierung auf die Interdigitalelektrode gestrahlt. Das Fluoreszenzsignal (roter Strahl in Abb. 20) wurde nach Durchlaufen eines weiteren Doppelmonochromators (Zeiss MM12) von einem Photomultiplier **PM** detektiert, der von einer Keithley Hochspannungsquelle **HV** mit der Spannung U_{PM} versorgt wurde. Die Vakuumzelle konnte mittels einer zweistufigen Drehschieberpumpe bis auf einen Druck von $p_{\min} = 10^{-3} \text{ mbar}$ evakuiert werden; durch Anschluss einer Sauerstoffflasche und eines Dreiwegehahns konnte der Sauerstoffpartialdruck im Bereich $2 \cdot 10^{-4} \text{ mbar} \leq p(O_2) \leq 1600 \text{ mbar}$ variiert werden. Die Messung des Drucks erfolgte direkt an der Messzelle über einen kapazitiv arbeitenden Druckkopf **K**, der zuvor in der Hochvakuum-Messzelle kalibriert worden war. Die Spannungsversorgung U_E und Strommessung I_E der Interdigitalelektrode erfolgte über ein Keithley 487 Picoamperemeter. Die Aufzeichnung der Messwerte erfolgte mit einem Computer mit Intel 486/33 Mhz-Prozessor mit 8 MB RAM mit einem eigens geschriebenen Programm unter der Software Testpoint. Strom und Spannung des Picoamperemetres wurden über den GPIB (General Purpose Interface Bus) abgefragt. Über eine D/A-Wandlerkarte wurden weiterhin in Echtzeit eingelesen: der Gasdruck über die Spannung U_G , das Fluoreszenzsignal über die Spannung U_{PV} , die Lichtintensität über die Spannung U_{PD} , und die Temperatur der Probe über das Ausgangssignal U_T eines Picoamperometers **PA**, das den Widerstand eines Pt-Widerstandsthermometers maß. Die Thermospannung U_T war Eingangssignal für eine ebenfalls unter Testpoint programmierte PID-Rückkopplung, die als Ausgangssignal eine Steuerspannung U_H lieferte, die über eine Spannungsversorgung **VS** auf die Pt-Widerstandsheizung gegeben wurde, die sich auf der Rückseite der Interdigitalelektrode **I** befand. Mit dieser PID-Rückkopplung konnte Temperaturkonstanz bis auf $\Delta T < 0.02 \text{ K}$ erzielt werden. Die Zeitkonstante der PID-Rückkopplung wurde so gewählt, dass auch bei plötzlichem Druckwechsel um $\Delta p = 1 \text{ bar}$ bei einer Temperatur von $T = 150^\circ\text{C}$ der maximale Temperatursprung $\Delta T = 0.5 \text{ K}$ betrug.

3.5.2 Photoaktionsspektren

Photoaktionsspektren von 4PV (Abb. 53)

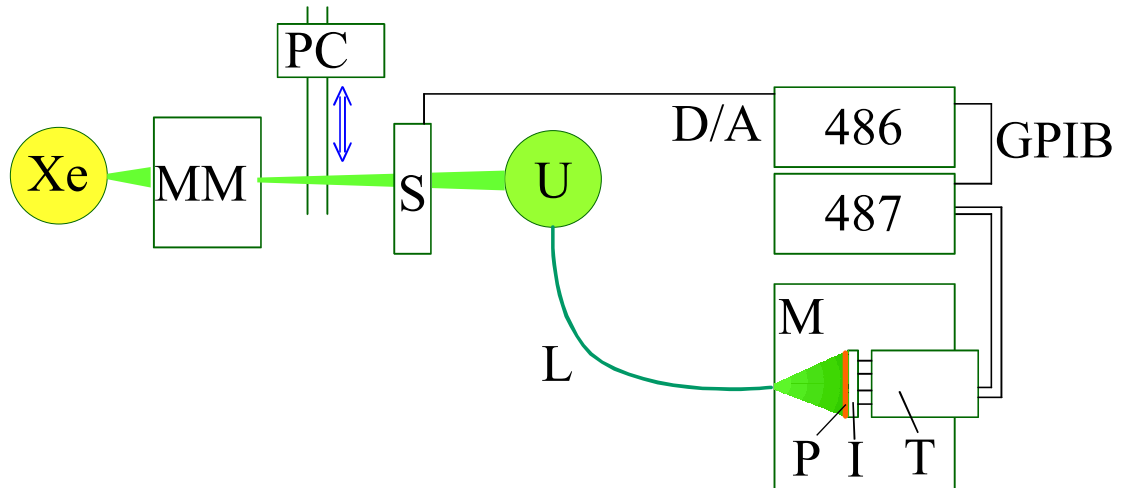


Abb. 21: Experimenteller Aufbau zur Messung von Photoaktionsspektren.
Erläuterung siehe Text.

Photoaktionsspektren zeigen die Abhängigkeit der Erzeugung freier Ladungsträger von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts gemäß

$$\frac{dn}{dt} = g(\lambda) - k_{rek,1}n - k_{rek,2}n^2 \quad (3.2)$$

mit n als der Dichte an Ladungsträgern und $k_{rek,1}$ bzw. $k_{rek,2}$ als Ratenkonstanten für die Rekombination erster bzw. zweiter Ordnung. Um die Rekombinationsterme auszuschalten, wird die Anfangssteigung der Leitfähigkeit unmittelbar nach dem Einschalten einer Lichtquelle sehr niedriger Energie bestimmt:

$$\left. \frac{d\sigma}{dt} \right|_o = e\mu \left. \frac{dn}{dt} \right|_o \approx e\mu g(\lambda) \quad (3.3)$$

Dabei ist e die Elementarladung und μ die Ladungsträgerbeweglichkeit. Voraussetzung für die Messung ist hohe Konstanz der Lichtintensität und Homogenität des Strahls. Daher wurde der in Abb. 20 gezeigte Aufbau wie folgt modifiziert (Abb. 21): das Licht der Xenonlampe **Xe** wurde direkt nach Verlassen des Doppelmonochromators **MM** auf einen Photonenzähler **PC** gestrahlt. Dieser bestand aus einer totalabsorbierenden Eosinlösung, deren Fluoreszenz mittels einer Photodiode bestimmt wurde. Da die Fluoreszenzwellenlänge unabhängig von der Wellenlänge des eingestrahnten

Lichts ist, ist die Kenntnis der Wellenlängenabhängigkeit des Photodiodensignals nicht nötig. Der Photonen­zähler befindet sich auf einer Schiene, damit er bei jedem Wechsel der Einstrahlwellenlänge erneut in den Strahlengang gebracht werden kann. Dies ist notwendig zur Angleichung der Lichtintensität durch Veränderung des Ausgangsspalts von **MM**. Da hierbei jedoch eine Veränderung der Strahlgeometrie induziert wird, ist es notwendig, den gesamten Strahl über eine Linse in eine Ulbrichtkugel **U** zu fokussieren. Nach vielfacher Reflexion in **U** wird ein kleiner Bruchteil in einen Lichtleiter **L** eingekoppelt. Der Ausgang des Lichtleiters gibt das Licht ohne weitere optische Bauteile auf die Probe **P** in der Kammer **M**. So ist sichergestellt, dass die Lichtintensität auf der Probe proportional zu dem am Photonen­zähler abgelesenen Wert ist. Die eigentliche Messung geschieht automatisch über eine Testpoint-Routine. Diese öffnet für $\Delta t = 0.5\text{ s}$ einen mechanischen Photoverschluss und bestimmt durch lineare Regression der resultierenden Anklingkurve den Stromanstieg $dI/dt|_0$.

Photoaktionsspektren von 6T (Abb. 52)

Die Photoaktionsspektren von **6T** als Funktion der Sauerstoffkonzentration wurden im kontinuierlichen Verfahren aufgenommen. Dabei betrug die Spaltbreite 1mm, der Vorschub lag bei 1 nm/s. Bei dieser Messung wurde nicht der Anstieg des Stroms, sondern der Sättigungswert bestimmt. Die Messung erfolgte nicht bei konstanter Lichtintensität; die Abhängigkeit der Photoaktion von der Lichtintensität wurde nachträglich herausgerechnet. Dieses Verfahren ist zu ungenau, um die Wellenlängenabhängigkeit der Ladungsträgererzeugung zu bestimmen; es eignet sich aber sehr wohl zur Bestimmung der *Wellenlängenabhängigkeit des Sauerstoffeinflusses auf die Photoaktion* durch Vergleich zweier Messungen mit verschiedener Sauerstoffkonzentration, aber ansonsten identischen Parametern (s. Abb. 52).

3.5.3 Quantenchemische Rechnungen

3.5.3.1 Geometrische Optimierung

Geometrische Optimierung von Oligo(phenylenvinyl)en erfolgte in der AM1-Näherung. Als Ausgangspunkt wurden die aus Kraftfeldrechnungen erhaltenen Geometrien verwendet. Abgebrochen wurde, wenn der

Gradient der Energie $dE/dQ < 0.03 \text{ kcal/mol \AA}$ unterschritt. Die Geometrien wurden im planaren Zustand optimiert.

Die geometrische Optimierung von Titanylphthalocyaninen erfolgte in der ZINDO/1-Parametrisierung, die Berechnung der Orbitalenergien in der ZINDO/S-Parametrisierung mit der Einstellung der Gewichtung der π - π -Überlappung auf 0.64, wie für metallorganische Systeme empfohlen. In dieser Einstellung wurden die experimentellen Orbitallagen von PcTiO gut reproduziert.

3.5.3.2 Übergangsenergien

Die Berechnung der Übergangsenergien erfolgte für alle Systeme in der ZINDO/S-Parametrisierung mit Berechnung der Konfigurationswechselwirkung einfach angeregter Zustände. Bei Phthalocyaninen wurde die Gewichtung der π - π -Überlappung auf 0.64, bei Oligo(phenylenvinyl)en auf 0.585 eingestellt. Bei Oligo(phenylenvinyl)en wurden bis zu 28 bindende und 28 antibindende MOs im Grenzorbitalbereich zur Konfigurationswechselwirkung berücksichtigt, bei Phthalocyaninen dagegen 6 bindende und 6 antibindende Orbitale, da mit dieser Einstellung das experimentelle Absorptionsspektrum von PcTiO am besten reproduziert wurde.

4 Ergebnisse

4.1 Optische Absorption und Fluoreszenz π -konjugierter Moleküle

Konjugierte Doppelbindungen in organischen Molekülen führen zu *Delokalisation* der sie bildenden π -Elektronen. Als Konsequenz erniedrigt sich die energetische HOMO-LUMO-Differenz, was wiederum die Energie des längstwelligsten optischen Übergangs zu tieferen Energien bis in den sichtbaren Bereich verschiebt. Das ist die herausragende gemeinsame Eigenschaft der drei nun zu besprechenden Verbindungsklassen: Sie absorbieren sichtbares Licht unter Bildung von Anregungszuständen, welche nachfolgend die gewünschten Prozesse (Photoleitfähigkeit, Fluoreszenz) verursachen. Der erste Schritt muss also sein, diese optische Absorption zu charakterisieren. In Kap. 4.1.1 wird zunächst die Absorption in Lösung, d.h., ohne Wechselwirkung der konjugierten Moleküle untereinander, untersucht. Dabei ist bei den Oligo(phenylenvinyl)en die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Kettenlänge von Interesse, während bei den Titanylphthalocyaninen der Substituenteneinfluss auf die optische Absorption untersucht wird. Im Kap. 4.1.2 wird auf die optischen Spektren in dünnen Filmen übergegangen. Es wird untersucht, wie die Kettenlänge (bei nPV) und die Art der Substituenten (bei den PcTiO) die optischen Spektren beeinflussen. Bei den PcTiO wird an einer ausgewählten Verbindung auch den Einfluss der Präparationsbedingungen auf die optischen Spektren untersucht. Die Ergebnisse werden im Rahmen des Excitonenmodells diskutiert. In Kap. 4.1.1.4 schließlich werden mit semi-empirischen Verfahren die Grenzorbitalpositionen und Übergangsenergien der Moleküle berechnet und mit den optischen Spektren verglichen. Die Grenzorbitalpositionen sind essentiell für die Deutung der später zu besprechenden elektrischen Eigenschaften.

4.1.1 Absorption und Fluoreszenz π -konjugierter Moleküle in Lösung

4.1.1.1 Oligo(phenylvinylene)

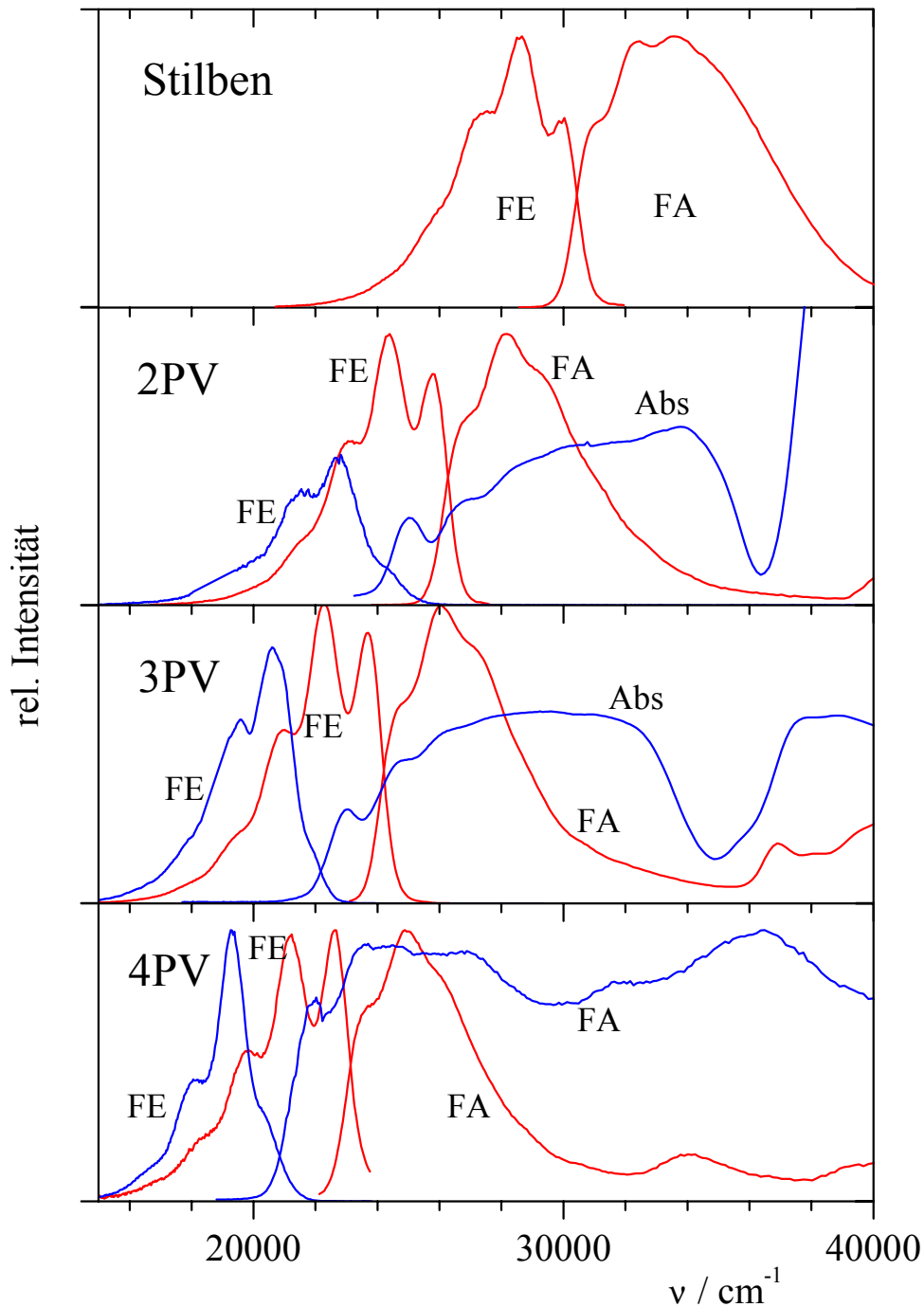


Abb. 22: Absorptions-(Abs), Fluoreszenzanregungs-(FA) und Fluoreszenzemissionsspektren(FE) von Stilben, **2PV**, **3PV** und **4PV** in 1,4-Dioxan (rot) und in dünnen Filmen auf Quarz (blau).

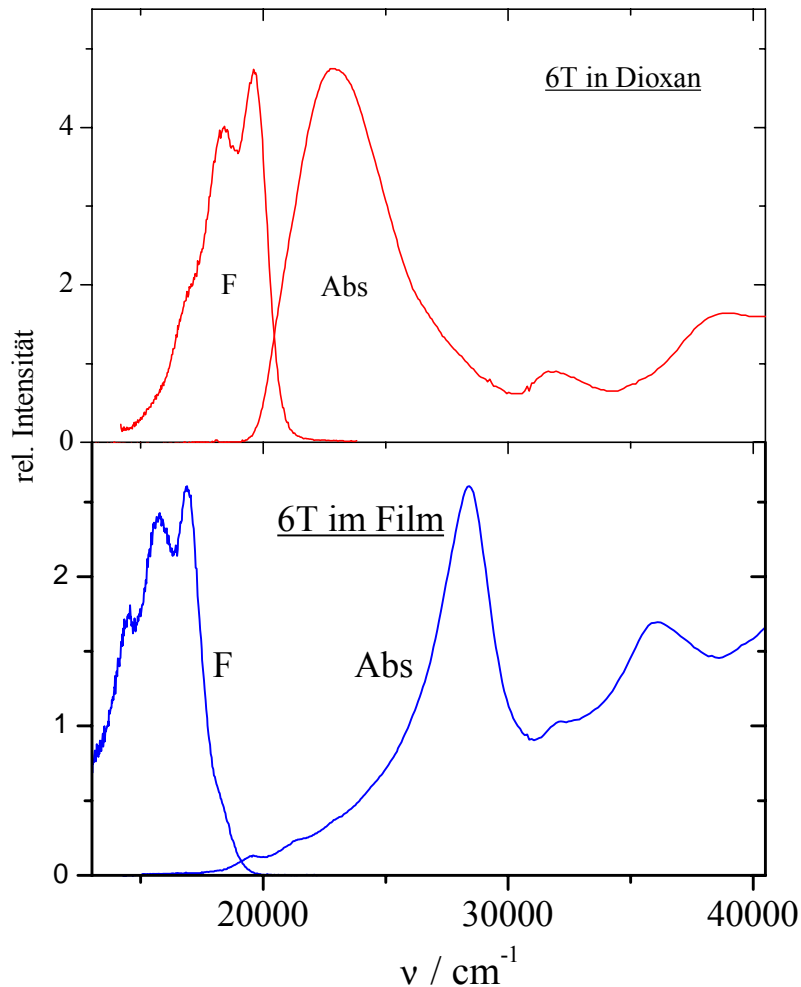


Abb. 23: Absorptions(Abs)- und Fluoreszenzspektren (F) von 6T in Dioxan-Lösung (oben,rot) und in dünnen Filmen (unten, blau).

In Abb. 22 sind Fluoreszenzanregungs (FA)- und Emissionsspektren (FE) von **2PV**, **3PV** und **4PV** in Dioxan-Lösung gezeigt. Zum Vergleich sind die Spektren der Stammverbindung, Stilben, mit abgebildet. Die optische Absorption, die dem FA-Spektrum entspricht, ist dominiert vom längstwelligen Übergang $S_0 \rightarrow S_1$, dessen Maximum im nahen UV liegt. Die längeren Moleküle **3PV** und **4PV** zeigen für $\nu < 40000 \text{ cm}^{-1}$ weitere schwache Übergänge. Die Fluoreszenzspektren sind besser strukturiert als die Absorptionsspektren und sind gegen letztere nur geringfügig Stokes-verschoben. Die (0-0)-Übergänge von Absorption und Fluoreszenz verschieben deutlich zu geringeren Energien mit steigender Kettenlänge. Der Franck-Condon-Faktor der (0-0)-Übergänge nimmt mit steigender Kettenlänge zu, ebenso wie die vibronische Struktur.

4.1.1.2 Oligothiophene

Absorptions- und Fluoreszenzspektren von α -Sexithiophen **6T** in Dioxan sind in Abb. 23, oben, dargestellt. Die längstwellige Absorptionsbande zeigt im Unterschied zu den nPV - keine vibronische Auflösung. Das Absorptionsmaximum liegt im Sichtbaren bei $\nu_{\max} = 23000\text{ cm}^{-1}$ und damit bei etwas niedrigerer Energie als dasjenige von **4PV**, welches 14 delokalisierte π -Elektronenpaare aufweist (**6T**: 12 π -Elektronenpaare). Die Fluoreszenz ist gegen die Absorption deutlich Stokes-verschoben und zeigt vibronische Auflösung, allerdings in geringerem Ausmaß als bei nPV.

4.1.1.3 substituierte Titanylphthalocyanine

Lösungen von Phthalocyaninen zeigen eine intensive blaugrün bis grüne Farbe, die durch den längstwelligen elektronischen Übergang des Annulensystems verursacht wird., welcher im Roten des sichtbaren Spektrums liegt. Abb. 24 zeigt den längstwelligen Übergang einiger in dieser Arbeit verwendeter Phthalocyanine; in Tabelle 1 findet man neben den Absorptionsmaxima auch die Halbwertsbreite des elektronischen (0 \rightarrow 0)-Übergangs $\Delta\nu_{0\rightarrow 0}$. In Abb. 24 sieht man, dass der (0 \rightarrow 0)-Übergang das Spektrum dominiert. Dieses Verhalten ist typisch für große Aromaten (wie auch Anthracen, Pyren etc.), wo der Übergang eines einzelnen Elektrons in ein anderes Orbital nur zu einer geringen Veränderung der Geometrie des Moleküls führt.

Sowohl Annelierung (Einführung eines weiteren Phenylrings) als auch periphere Substitution (Einführung von aliphatischen Substituenten) führt zu einer Rotverschiebung der längstwelligen Absorptionsmaxima. Dabei findet man die stärkste Rotverschiebung bei linear annelierten 2,3-Naphthalocyaninen in Kombination mit tertiär-butyl-Substituenten (**6**). Das entsprechende angular substituierte (t-butyl)₄-1,2-NcTiO (**8**) zeigt dagegen eine deutlich kleinere Rotverschiebung. Dabei trägt die t-butyl-Gruppe zur Rotverschiebung mit bei, wie der Vergleich (**8**) mit (**7**) zeigt.

Periphere Substitution in 1,4-Position führt zu einer stärkeren Rotverschiebung als in 2,3-Position, wie der Vergleich der ansonsten identischen Paare (**5c,4c**) und (**5b, 2**) zeigt (auch die Zahl der C-Atome in der Alkylkette wurde variiert, hat aber im Bereich C₃ bis C₇ keinen Einfluss auf die Stärke der Rotverschiebung).⁶²

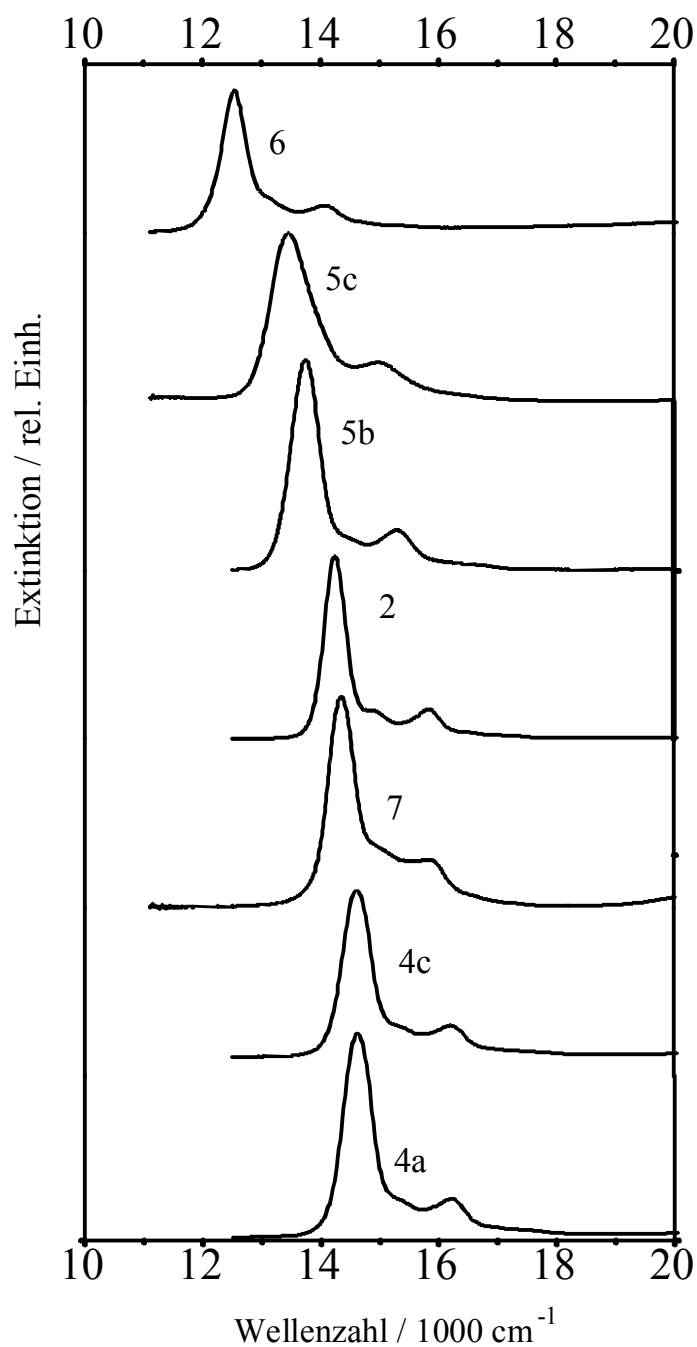


Abb. 24: Absorptionsspektren des längstwelligen elektronischen Übergangs substituierter Titanylphthalocyanine in THF-Lösung.

Die Stärke der Rotverschiebung ist auch eine Frage der Donorstärke der Substituenten und nimmt in der Reihe n-Alkyl(**2**), n-Alkoxy(**3**), n-Trifluoroethoxy(**4c**) ab. Der am stärksten elektronegative Substituent Trifluoromethyl in (**4a**) ergibt das einzige Beispiel einer leichten Blauverschiebung der längstwelligen Bande gegen das unsubstituierte PcTiO (**1**).

Substanz	λ_{\max}/nm	$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$
6	799.5	12510
5c	741.0	13495
5b	728.5	13725
8	709.0	14105
2	700.5	14275
7	695.5	14380
3	695.0	14390
4b	691.5	14460
4c	688.5	14525
1	686.0	14575
4a	685.5	14590

Tabelle 1: Maximum der längstwelligsten Absorption von substituierten Titanylphthalocyaninen und -naphthalocyaninen.

4.1.1.4 Modellierung optischer Absorption: Quantenchemische Rechnungen

Der erste angeregte Zustand in Oligo(phenylenvinyl)en ist zusammengesetzt aus den folgenden angeregten Elektronenkonfigurationen:

$$S_1 \equiv \sum_n^{n_{\max}} c_n (nn^*) \quad (4.1)$$

Dabei ist n das n -te, im Grundzustand besetzte Orbital, vom HOMO aus abwärts gerechnet und n^* das n -te, im Grundzustand unbesetzte Orbital, vom LUMO aus aufwärts gerechnet. Doppelte besetzte oder leere Orbitale werden bei dieser Darstellung weggelassen. Übergänge von der Grundkonfiguration in diese angeregten Konfigurationen werden also erzielt durch Übergang eines Elektrons aus dem besetzten Orbital n ins unbesetzte Orbital n^* , so dass beide einfach besetzt sind. Diese Übergänge sind symmetrieeerlaubt, da das HOMO und das LUMO verschiedene Parität bezüglich der Inversion haben und sich die Paritäten entlang der Energieachse abwechseln. Der Anteil c_n der n -ten Konfiguration nimmt dabei mit steigendem n ab, so dass der erste angeregte Zustand - zumindest bei den kurzkettigen Molekülen - durch die ((11*)-Konfiguration) bestimmt ist. Der Parameter n_{\max} entspricht dabei der Zahl der Phenylenvinyl-Einheiten im Molekül.

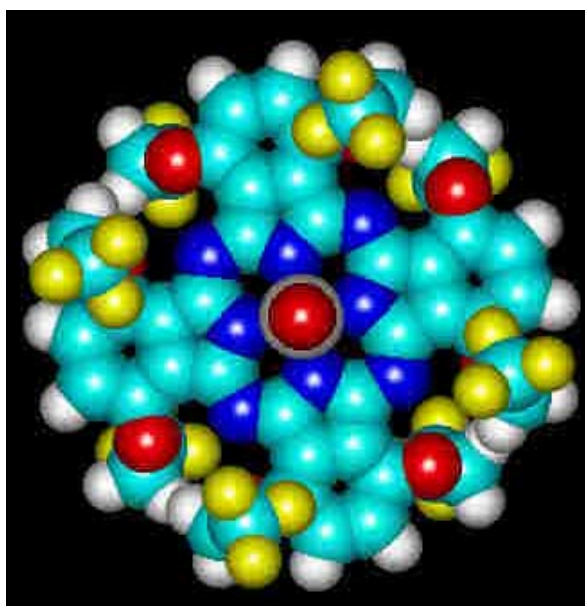


Abb. 25: ZINDO/1-optimierte Struktur des oktafluoroalkylierten Titanyl-Phthalocyanins **5c**. Hierbei sind C-Atome cyan, H-Atome weiß, O-Atome rot, N-Atome blau und F-Atome gelb. Das zentrale Ti-Atom ist nur als grauer Ring um das darüber liegende O-Atom zu sehen. Man erkennt, wie die CF₃-Gruppen abwechselnd nach oben und nach unten zeigen.

In der ZINDO/S-Näherung wurde der Einfluss der Coulomb-, der Austausch- und der Konfigurationswechselwirkung auf die S_0 - S_1 -Übergangsenergie gerechnet. Das Ergebnis zeigt Abb. 26: trägt man die Energiedifferenz der Grenzorbitale, $(E_{LUMO} - E_{HOMO})$, gegen die reziproke Kettenlänge auf, so findet man einen etwa linearen Zusammenhang. Die Kurve verläuft parallel zu derjenigen der optischen Absorption, allerdings bei etwa doppelt so hoher Energie. Die Austauschenergie, $2K$, ist positiv und strebt gegen 0 für große Kettenlängen, während sie für das kleine Stilben einen Wert von $2K = 1.5 eV$ annimmt.

Die Abnahme der Coulomb-Abstoßung durch die Verteilung der beiden Elektronen auf verschiedene Orbitale findet sich in J . Beim Elektronenübergang muss also nicht die ganze Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO aufgebracht werden. Der Absolutwert von J wird kleiner mit steigender Delokalisation, da in diesem Falle die Coulomb-Abstoßung aufgrund der größeren Ausdehnung bereits im gleichen Orbital relativ klein ist. Besteht der erste angeregte Zustand (S_1) nur aus einer einzigen Konfiguration, so gilt für die Übergangsenergie aus dem Grundzustand (S_0)

$$\Delta E(S_0 \rightarrow S_1) = E_{LUMO} - E_{HOMO} - J + 2K \quad (4.2)$$

Dieser Zusammenhang ist in Abb. 26 dargestellt (rote Kurve, Quadrate). Man findet für kurze Ketten eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment, wogegen für längere Ketten die Rechnung zunehmend vom Experiment zu größeren Energien hin abweicht. Die gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment für Stilben erklärt sich dadurch, dass hier der S_1 -Zustand nahezu ausschließlich von der (11*)-Konfiguration bestimmt wird, in Übereinstimmung mit der Voraussetzung von Gl.(4.2). Je länger das Molekül, umso geringer der energetische Abstand zwischen den Orbitalen im Grenzorbitalbereich. Deswegen verliert der reine HOMO-LUMO-Übergang immer mehr an Gewicht, und immer mehr höhere Konfigurationen beginnen in den S_1 -Zustand hineinzumischen. Berücksichtigt man diese *Konfigurationswechselwirkung* (CI, configuration interaction), so erhält man eine Kurve, die bis auf einen konstanten Abstand von $\Delta\nu = 800\text{ cm}^{-1}$ über den gesamten Bereich gut mit der experimentellen Kurve übereinstimmt. Damit ist gezeigt, wie wichtig die Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkung bei der Berechnung optischer Spektren aus Molekülorbital-Informationen ist. Andererseits ist die Kurve 4 parallel zur Kurve 1, so dass man relative Aussagen über spektrale Verschiebungen oft schon aus Kenntnis der HOMO-LUMO-Energiedifferenz treffen kann.

Die verbleibende Abweichung von $\Delta\nu = 800\text{ cm}^{-1}$ selbst unter Berücksichtigung von CI ergibt sich aus der Nichtberücksichtigung zweier gegenläufiger Effekte, die sich nicht vollständig kompensieren. Erstens führt die Polarisierbarkeit der Lösungsmittelmoleküle, die in der semi-empirischen Rechnung nicht vorkommen, zu einer Rotverschiebung der Absorption im Vergleich zur Rechnung. Zweitens geht die semi-empirische Rechnung von einem planaren Molekül aus. In Wirklichkeit sind in einem Molekül die Phenyl- und die Vinyl-Ebenen jedoch nicht parallel, sondern statistisch um einen mittleren Winkel $\bar{\varphi}$ verteilt. Dies hat seine Ursache in der Torsionsschwingung um die C(Phenyl)-C(Vinyl)-Einfachbindung und führt zu einer Blauverschiebung der Absorption durch Verringerung der effektiven Konjugationslänge.

Die Nicht-Planarität der Moleküle ist auch die Ursache für die bessere Auflösung der Fluoreszenzspektren, verglichen mit den Absorptionsspektren: da die erste angeregte Konfiguration, (11*), chinoiden Charakter hat (s. auch

Theorieteil), findet eine Planarisierung des Moleküls nach Anregung statt.

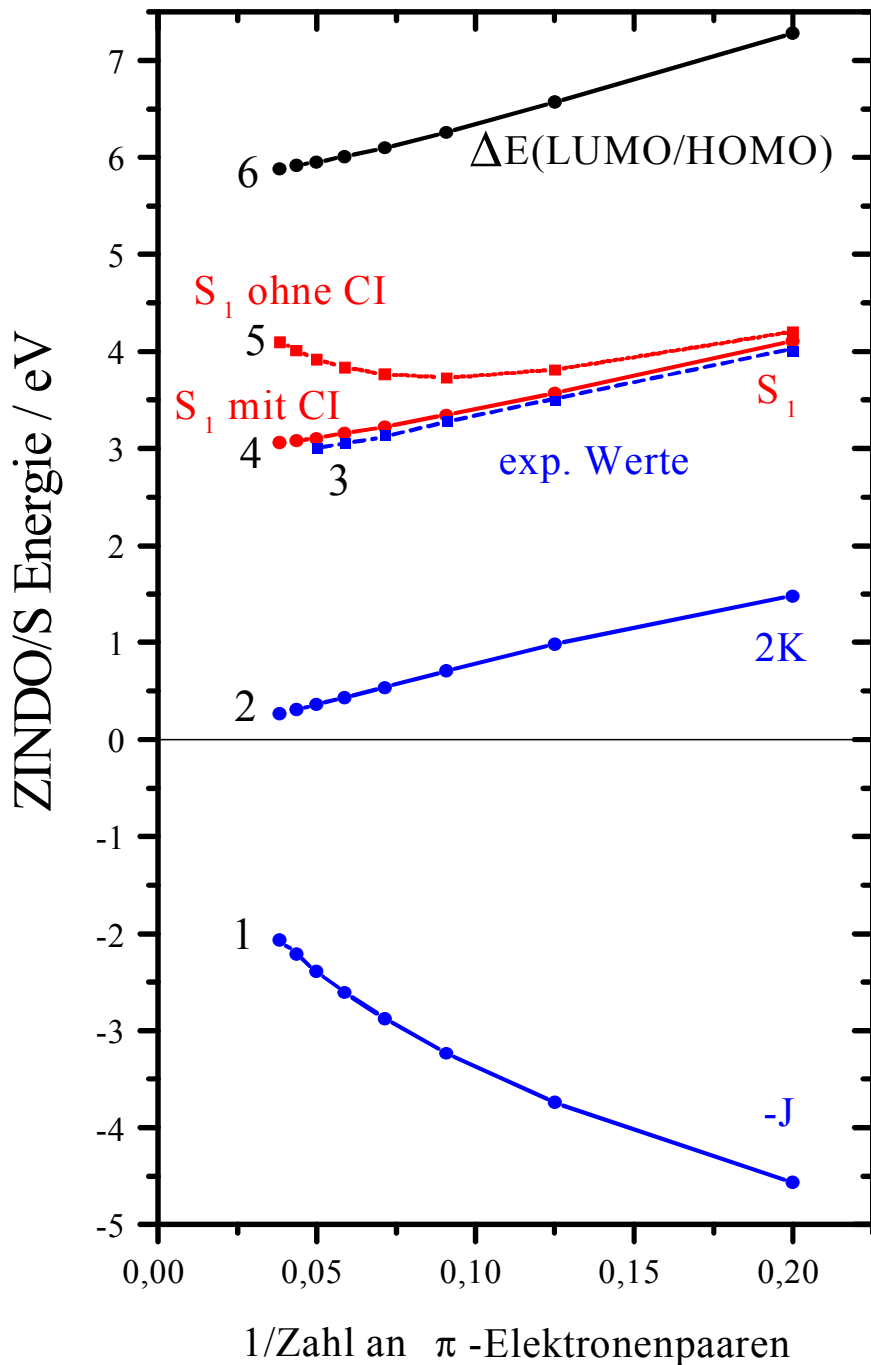


Abb. 26: S_0 - S_1 -Übergangsenergien für OPV, gerechnet auf dem ZINDO/S-Niveau mit AM1-planar optimierten Geometrien. Kurve 5: Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO; Kurven 5 und 4: S_0 - S_1 -Übergangsenergien ohne (Quadrate) und mit (Kreise) Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkung (CI), Kurven 2 und 1: isolierter Beitrag der Austausch- (2K) und der Änderung der Coulomb- Wechselwirkung (J). Kurve 3: experimentelle Übergangsenergien für OPV in Lösung.

Da der Potentialtopf für den S_1 -Zustand bezüglich des Winkels ϕ steiler ist als für den S_0 -Zustand, ist der mittlere Winkel $\bar{\phi}$ viel näher bei 0 als im Grundzustand. Deswegen werden in erster Näherung nur die Franck-Condon-Faktoren des Grundzustandes geprobt. Die Polarisation des S_0 - S_1 -Übergangs ist in etwa parallel zur langen Molekülachse.

Bei **6T** (Symmetrie C_{2h}) hat das HOMO B_g -Symmetrie, das LUMO A_u -Symmetrie. Der Schwefel ist nur schwach am HOMO beteiligt. Der erste angeregte Zustand S_1 besteht fast ausschließlich aus der (11^*) Konfiguration; der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang ist wie bei den OPV parallel zur langen Molekülachse polarisiert. Aufgrund der Anwesenheit des Schwefels (Schweratom-Effekt) und aufgrund des geringen energetischen Abstandes zwischen dem S_1 - und dem T_2 -Zustand geht ein beträchtlicher Teil der Anregungszustände ins Triplett, so dass die Fluoreszenzquantenausbeute in Lösung nur $\phi_F \approx 0,4$ beträgt. Wie bei den nPV, so findet auch bei den nT eine Planarisierung im angeregten Zustand statt, die sich durch die Beteiligung einer pseudo-chinoiden Struktur begründen lässt. Diese Planarisierung ändert die Energie des S_1 -Zustandes aber stärker als bei den nPV, weshalb die Stokes-Verschiebung bei den nT größer ist als bei den nPV.

Phthalocyanine sind cyclische 18π -Elektronensysteme. Infolge dieser ausgedehnten cyclischen Delokalisation ist der Abstand zwischen HOMO und LUMO außergewöhnlich gering. Aus diesem Grund weisen die Phthalocyanine die längstwelligen Absorptionsspektren aller hier untersuchter Verbindungsklassen auf. Dabei ist für C_{4v} -Systeme wie die Titanylphthalocyanine das LUMO zweifach entartet.

Der Effekt der Annelierung auf die Elektronenspektren von Annulensystemen wurde an unsubstituierten H_2Pc und H_2Nc von Orti und Bredas quantenchemisch untersucht.⁶³ Die starke Rotverschiebung bei 2,3-Naphthalocyaninen wird dabei durch eine energetische Anhebung des HOMO bei weitgehend konstantem LUMO bewirkt. Dies ergibt eine starke Erniedrigung der HOMO-LUMO-Abstandes.

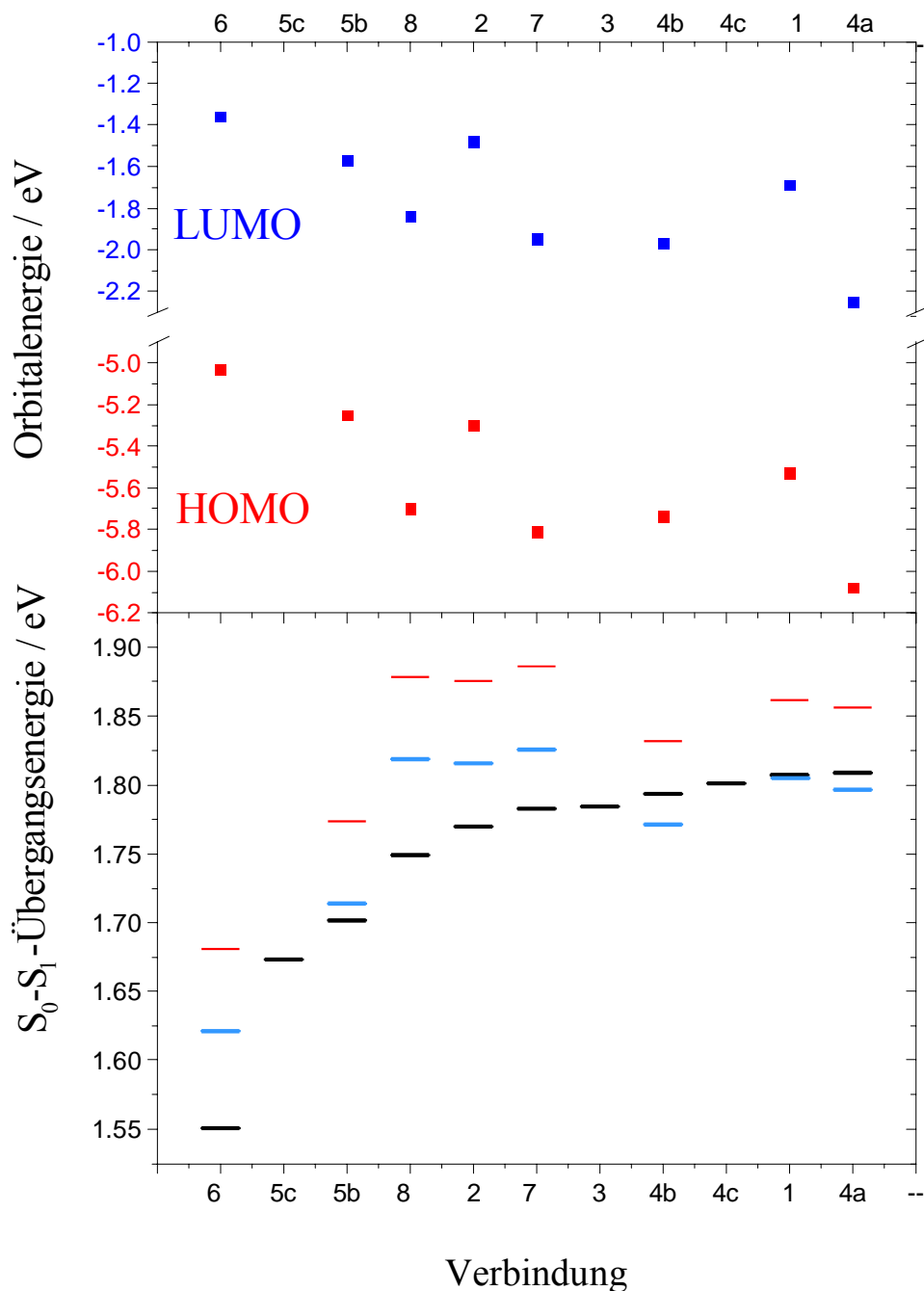


Abb. 27: Oben: Berechnete Orbitalenergien für substituierte Phthalocyanine in der ZINDO/S-Näherung (nach geometrischer Optimierung mit ZINDO/1).

Unten: Längstwellige elektronische Übergangsenergien. Schwarz: Experimentelle Werte in THF-Lösung; rot: Werte, berechnet mittels SCI (singly excited configuration interaction) in der ZINDO/S-Näherung; blau: wie rot, aber normiert auf den experimentellen Wert bei (1).

Beim 1,2-Nc dagegen erwartet man eine Absenkung beider Grenzorbitale, wobei die Absenkung des HOMO geringfügig schwächer ausfällt. Im Effekt

wird der HOMO-LUMO-Abstand nur geringfügig erniedrigt.

Um den Effekt des Substituenten und der Substitutionsposition auf die Elektronenspektren zu erklären, wurden quantenchemische Rechnungen auf der ZINDO/S -Ebene an ZINDO/1-optimierten Strukturen der Moleküle durchgeführt. Die berechneten Energien der Einelektronen-Wellenfunktionen im Grenzoritalbereich finden sich in Abb. 27 im oberen Bereich; im unteren Bereich abgebildet ist die berechnete Energie des längstwelligen Übergangs unter Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkung, zusammen mit der experimentellen Übergangsenergie.

Position	1	4	2	3
HOMO	-0.13	+0.13	+0.11	-0.11
LUMOs	$\begin{Bmatrix} -0.01 \\ +0.07 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} +0.09 \\ +0.08 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} +0.15 \\ -0.05 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -0.14 \\ -0.07 \end{Bmatrix}$

Tabelle 2: *LCAO-MO-Koeffizienten der Grenzorbitale von 1 an den Phenylpositionen 1,4,2 und 3 gemäß Abb. 28.*

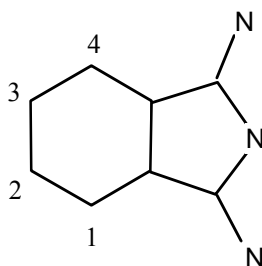


Abb. 28: *Isoindol-Einheit des Phthalocyanins mit den in Tabelle 2 verwendeten Positionsnummern.*

Der längstwellige Übergang des unsubstituierten PcTiO (**I**) wird in der Rechnung um $\Delta E = 0.06 \text{ eV}$ zu blau wiedergegeben. Diese Abweichung resultiert aus der Nichtbeachtung des Lösungsmittels, das eine von seiner Dielektrizitätskonstanten abhängige Rotverschiebung bewirkt.⁶⁴ Berücksichtigt man diesen Abstand auch bei den anderen gerechneten Spezies, so erhält man den Einfluss von Substitution und Annelierung auf die Elektronenspektren von substituierten PcTiO's *relativ zur Ausgangsverbindung* PcTiO (blaue Linien in Abb. 27 unten). Dieser wird bei **4a**, **4b** und **5b** mit einer Genauigkeit von 0.02 eV wiedergegeben, während die Rotverschiebung der Naphthalocyanine **6**, **7**

und **8** und des alkylsubstituierten Pc **2** als zu klein berechnet werden.

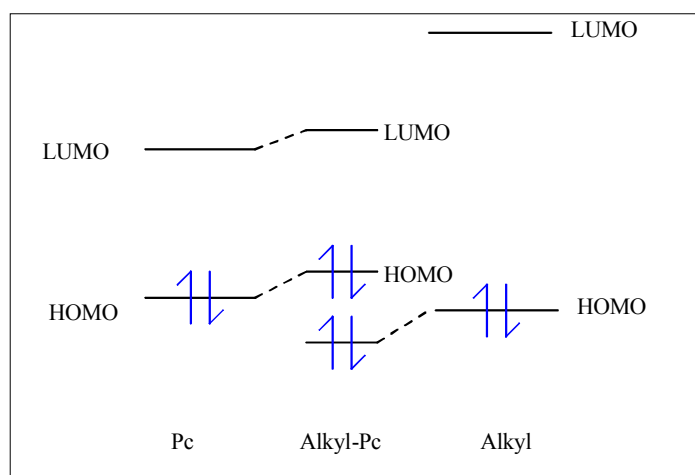


Abb. 29: *Orbitalkorrelations-Diagramm für die Grenzorbitale von donorsubstituierten Phthalocyaninen*

Die spektrale Verschiebung des längstwelligsten Übergangs lässt sich durch die Verschiebung der energetischen Lage der Grenzorbitale erklären. In einem Korrelationsdiagramm wird das Zustandekommen der Grenzorbitale eines substituierten Pc's durch Korrelation der Grenzorbitale des unsubstituierten PcTiO mit denen der Substituenten erklärt. In Abb. 29 ist dies für einen Alkylsubstituenten gezeigt, der als Donorsubstituent vor allem mit seinem HOMO an der Korrelation teilnimmt. Sowohl das HOMO als auch das LUMO werden dann energetisch angehoben, wobei die Stärke der Anhebung von der Elektronendichte der Grenzorbitale des unsubstituierten Moleküls abhängt.

Letztere ergibt sich aus der Berechnung der Einelektronenwellenfunktionen in der ZINDO/S-Näherung und wird in Tabelle 2 dargestellt. Man sieht, dass an den Positionen 1 und 4 das HOMO die höhere Elektronendichte hat als die LUMOs (infolge der C_{4v} -Symmetrie ist das LUMO zweifach entartet). In Position 2 und 3 ist es gerade umgekehrt. Also wird bei 1,4-Substitution das HOMO stärker angehoben als das LUMO, was zu Rotverschiebung führt. Die bei 2,3-Substitution theoretisch zu erwartende Blauverschiebung wird allerdings durch den Polarisierbarkeits-Effekt überkompensiert.

Die absoluten Positionen der Grenzorbitale sind von Interesse für die elektronischen (Photoleitfähigkeit, s. Kap. 4.2.3.1) und photochemischen (Photooxidation, s. Kap. 4.4.1.1) Eigenschaften substituerter Pcs und Ncs. Die

Abb. 27, obere Hälfte, zeigt, dass die Grenzorbitale aller fluorierten Systeme und aller angularen NcTiO stabilisiert sind im Vergleich zu PcTiO, während sie destabilisiert sind bei allen alkylierten PcTiOs und linear annelierten NcTiOs.

4.1.2 Spektren π -konjugierter Moleküle in dünnen Filmen

4.1.2.1 Oligo(phenylenvinylene)

Kondensation von OPV zu dünnen Filmen führt zu einer charakteristischen Verschiebung der Bandenlagen sowohl der Absorption als auch der Fluoreszenz (s. Abb. 22, rot→blau). Dabei wird der (0-0)-Übergang der Absorption wie der Fluoreszenz um $\Delta\nu \approx 1600\text{ cm}^{-1}$ rotverschoben. Die Bandenform der Absorption ändert sich dabei stark, so dass das Maximum der Film-Absorptionsbande gegenüber demjenigen in Lösung blauverschoben erscheint. Dagegen ist die Film-Fluoreszenzbande in ihrer Breite derjenigen in Lösung ähnlich, nur die vibronische Auflösung ist im Film etwas geringer. Der (0-0)-Übergang ist in Fluoreszenz sehr schwach ausgeprägt; da dieser Effekt aber von der Schichtdicke abhängig ist, wird er der Reabsorption der Fluoreszenz zugeschrieben. Die Fluoreszenzquantenausbeuten sinken im Film auf $\phi_F < 0.1$, verglichen mit $\phi_F > 0.9$ in Dioxan-Lösung.

Der Einfluss der Aggregation auf die Absorptionsspektren ist ein typisches Beispiel für excitonische Wechselwirkung. Für langgestreckte Moleküle wie OPV führt die Seite-an-Seite-Aggregation zu einer Energieminimierung, die auch für polykristalline Filme innerhalb von Domänen realisiert wird. Da das Übergangsmoment für den S_0 - S_1 -Übergang parallel zur langen Molekülachse ist, wird $\theta=90^\circ$ (s. Abb. 6) und es bildet sich ein H-Aggregat mit den in Kap. 2.3.2.2 beschriebenen typischen Eigenschaften. Der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang spaltet in zwei Übergänge auf, um einen Betrag β gegen den ursprünglichen Übergang verschoben. Nur der zu höherer Energie verschobene ist erlaubt. Daher rührt die beobachtete Blauverschiebung des Absorptionsmaximums im Film verglichen mit der Lösung. Da die Thermalisierung des hochenergetischen Anregungszustandes schnell in Zustände führt, von denen aus der Übergang in den Grundzustand verboten ist, ist die beobachtete Verringerung der Fluoreszenzquantenausbeute auch ein Effekt der Bildung von H-Aggregaten. Das Excitonenmodell erklärt auch die Beobachtung, dass Kondensation die Bandenform der Absorptionsspektren viel

stärker ändert als die der Fluoreszenzspektren. Denn alle Fluoreszenz geht vom tiefsten erreichbaren angeregten Zustand aus und probt die Franck-Condon-Faktoren des *Grundzustandes*. Dieser wird aber durch Aggregation nicht aufgespalten.

Da dünne OPV-Filme jedoch nur partiell aggregiert sind, gelten obige Argumente nicht total, sondern nur tendenziell.

4.1.2.2 Oligothiophene

Auch die spektralen Verschiebungen bei **6T** beim Übergang in die kondensierte Phase lassen sich durch die Bildung von H-Aggregaten erklären. Im Vergleich zu den nPV sind die excitonischen Effekte bei **6T** viel ausgeprägter: der im Vergleich zur Lösungsbande hochenergetisch verschobene excitonische Übergang bei $\nu = 28000\text{ cm}^{-1}$ konzentriert fast das gesamte Übergangsmoment, während der zu tieferen Energien verschobene Übergang fast verboten ist. Aus diesem Grunde ist die Fluoreszenzquantenausbeute für nT auch besonders gering und liegt für **6T** bei $\phi_F = 10^{-3}$. Durch Absorptionsspektroskopie mit polarisiertem Licht lässt sich zusätzlich feststellen, dass in dünnen Filmen von **6T** die Moleküle auch makroskopisch eine Vorzugsorientierung haben: sie "stehen" auf der Unterlage.²⁴

4.1.2.3 Substituierte Titanylphthalocyanine

Aus den im letzten Kapitel besprochenen Titanylphthalocyaninen lassen sich durch Hochvakuumsublimation (VD, vapor deposition) oder durch spin coating (SC) dünne, geschlossene Filme herstellen. Auch diese sind (bei Schichtdicken $d=50\text{ nm}$) von grüner (alkylierte) bis blaugrüner (fluorierte) Farbe. Die Spektren der längstwelligsten Absorptionsbande sind jedoch in charakteristischer Weise verändert, so dass diese Filme im Folgenden als Typ α , β , oder γ -Filme klassifiziert werden. Diese Klassifikation hat jedoch nichts mit den kristallinen α - oder β -Phasen von D_{4h} -Phthalocyaninen zu tun und dient hier der Einfachheit der Darstellung (Abb. 30).

Die Spektren von Typ α -Filmen ähneln sehr denen der entsprechenden Lösungsspektren. Das Hauptmaximum der Filmspektren ist gegenüber Q_m , dem Q-Bandenmaximum des Lösungsspektrums, nur geringfügig blauverschoben bei weitgehendem Erhalt der vibronischen Struktur. Bei der n-alkylierten Spezies **5b** tritt zusätzlich eine schwache Schulter auf, die gegenüber dem Lösungsspektrum um $\Delta\lambda = 30\text{ nm}$ rotverschoben ist. Diese Spektren sind typisch für 1,4-

octasubstituierte Pcs, bei denen zwei der acht Substituenten aus sterischen Gründen senkrecht zur Ringebene stehen, was einen hohen Abstand der Annulensysteme voneinander erzwingt⁶⁵. Im Falle des metallfreien Analogons zu **5c** wurde dieser zu $d=8.5 \text{ \AA}$ bestimmt, mehr als doppelt so viel, wie für (**1**) gefunden wurde ($d=3.3 \text{ \AA}$)⁶⁶. Die π -Systeme der filmbildenden Moleküle sind damit, wie in verdünnter Lösung, elektronisch weitgehend voneinander isoliert, was die Ähnlichkeit von Lösungs- und Filmspektren hinreichend erklärt.

Die Spektren der Typ β -Filme weisen in bezug auf das Lösungsspektrum eine beträchtliche Bandenverbreiterung auf. Es bilden sich zwei strukturlose Absorptionsgebiete, deren Maxima auf der hochenergetischen (A_H) bzw. niederenergetischen (A_L) Seite von Q_M liegen (s. Abb. 30). Die energetische Aufspaltung $\Delta E_{HL} = A_H - A_L = 0.1 - 0.15 eV$ wird im Excitonenmodell (vgl. Abschnitt 2.3) durch kurzreichweitige Übergangsdipol-Dipol-Wechselwirkungen in teilweise geordneten amorphen Phasen erklärt. Dabei reagiert ΔE_{HL} sehr empfindlich auf eine Änderung des intermolekularen Abstands d . In der Punkt-Dipol-Näherung gilt $\Delta E_{HL} \propto d^{-3}$, so dass eine Halbierung von d die excitonische Aufspaltung verachtfacht. Der intermolekulare Ti-Ti-Abstand wurde in einer Pulverprobe von **2** zu $d=4.1 \text{ \AA}$ bestimmt. Aus geometrischen Erwägungen muss dies auch der Abstand der π -Systeme voneinander sein.

Aus der ExcitONENTHEORIE ergibt sich, dass bei parallelen Molekülen immer nur einer der beiden excitonischen Übergänge erlaubt ist. Also sind die Moleküle in Typ β entweder gegeneinander verkippt, so dass beide Übergänge erlaubt werden, oder die Filme bestehen aus einer polykristallinen Mischung aus H- und J-Aggregaten. Da die A_H -Bande deutlich empfindlicher gegenüber Photooxidation als die A_L -Bande ist (s. Kap. 4.4.2), ist gleichzeitiges Vorliegen beider Aggregattypen anzunehmen.

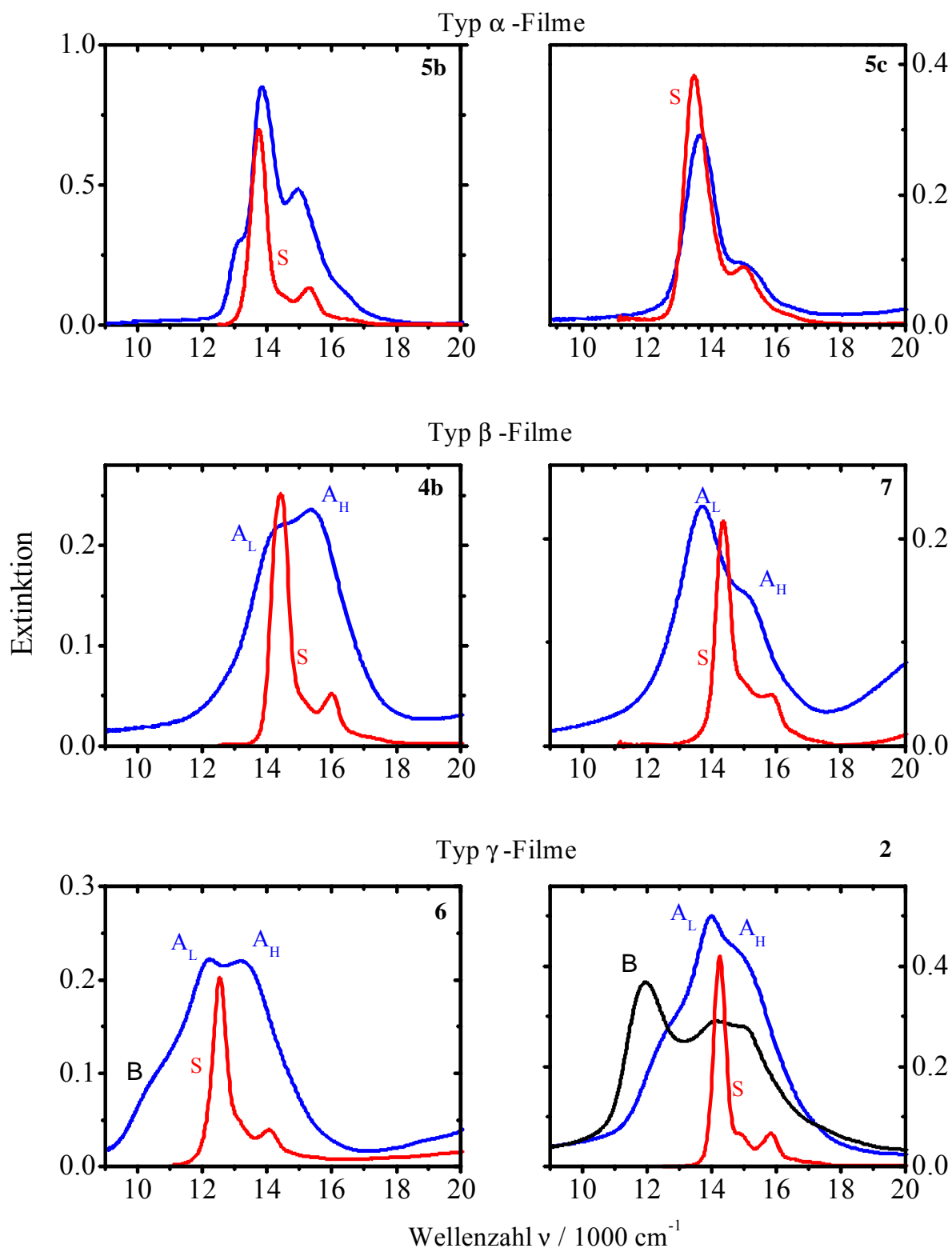


Abb. 30: UV-VIS-Absorptionsspektren von **5b**, **5c**, **4b**, **7**, **6** und **2** in THF-Lösung (rot, bezeichnet mit "S") und dünnen Filmen (blau). Filme von **5b**, **4c**, **4b** und **6** wurden durch spin-coating hergestellt, Filme von **2** durch Vakuumsublimation bei einer Temperatur von $T=140^\circ\text{C}$ (Kurve B) bzw. $T=25^\circ\text{C}$ (Kurve " A_H/A_L ").

Typ β -Filme bilden sich typischerweise durch schnelle Abscheidung von unsubstituierten und 2,3-substituierten PcTiO, wobei bei fluorierten Spezies A_H die Hauptbande ist, während reine Kohlenwasserstoffe als Substituenten A_L zur Hauptbande machen.

Typ γ -Filme entstehen beim Tempern oder langsamen Abscheiden von unsubstituierten und alkylierten PcTiO sowie bei alkylierten NcTiO. Sie zeichnen sich durch eine zusätzliche, stark rotverschobene B-Bande im NIR-Bereich aus. Die starke bathochrome Verschiebung $Q_M - B = 0.3eV$ spricht für ausgedehnte J-Aggregate in kristallinen Bereichen. Jamashita et al. konnten in der Punkt-Dipol-Näherung zeigen, dass die kristalline Phase II von **(1)** tatsächlich J-Aggregat-Charakter haben muss.⁶⁷ Das Vorliegen einer ähnlichen Kristallstruktur in substituierten Pc's und Nc's konnte bis jetzt nicht gezeigt werden, da es noch nicht gelungen ist, Einkristalle von ausreichender Größe zu bekommen. Die Umwandlung in Typ γ -Filme gelingt am leichtesten mit unsubstituiertem PcTiO, weitgehend mit **(2)** und teilweise mit **6**. Bis jetzt ist es jedoch nicht gelungen, fluorierte PcTiO's in Typ γ -Filmen darzustellen.

Verbindung	Dünne Filme		
	A_H (nm)	A_L (nm)	B (nm)
(6)	758	818	(960)
(5c)		733	-
(5b)		722	
(7)	(650)	718	-
(2)	666	715	836
(8)	(657)	731	-
(4b)	641	(706)	-
(4c)	630	720	-
(1)	(650)	713	854
(4a)	639	(698)	-

Tabelle 3: Q-Banden-Maxima von substituierten PcTiOs und NcTiOs in dünnen Filmen. Etwaige Maxima von Schultern in Klammern.

4.1.2.3.1 Einfluss der Präparationsbedingungen auf die Morphologie der Filme

Die im letzten Kapitel behandelten Filme wurden - je nach Löslichkeit - entweder durch Vakuumsublimation oder durch spin coating hergestellt. Die beiden Verfahren unterscheiden sich drastisch vor allem hinsichtlich der Geschwindigkeit der Filmbildung: die Präparation eines Films der Dicke $d=50$ nm dauert im HV ca 10 min; dagegen ist eine spin-coating-Prozedur unabhängig von der gewünschten Schichtdicke immer nach ca 20 s beendet. Somit stellt sich die Frage, ob auf so unterschiedlichem Weg gewonnene Filme überhaupt vergleichbar sind. Diese Frage kann exemplarisch beantwortet werden, wenn es eine Verbindung gibt, die sowohl gut löslich als auch thermostabil ist. Dies ist für das octa-n-butylierte PcTiO (**2**) der Fall. Es wurden daher von dieser Verbindung mit beiden Verfahren Filme der Dicke $d=50$ nm hergestellt und UV-VIS-spektroskopisch untersucht. Zur Charakterisierung des Filmtyps wurden an die Q-Banden (von $\nu = 10000 - 20000 \text{ cm}^{-1}$) Gaußkurven angepasst, aus denen sich die spektrale Position der B-Bande mit einer Genauigkeit von $\Delta\nu \approx 2 \text{ cm}^{-1}$ ermitteln ließ. Aus der Excitonentheorie folgt für die Excitonenenergie:

$$E_e^\pm = E_m + W \pm \beta \quad (4.3)$$

mit E_m als Übergangsenergie des Monomers (näherungsweise aus Lösungsspektren erhältlich), W als Coulomb-Wechselwirkung im Festkörper und β als excitonischer Aufspaltung. Wenn β für die B-Bande ermitteln werden soll, muss zunächst das W bestimmt werden gemäß

$$W = E_m - \frac{1}{2}(A_H + A_L) \quad (4.4)$$

worin A_H und A_L die hoch- bzw. niederenergetischen Excitonenenergien für Typ- β -Filme sind. Man findet für **2**, dass $W = 100 \text{ cm}^{-1}$, was bedeutet, dass der Mittelpunkt aus A_H und A_L gegenüber dem Lösungsspektrum zu *höheren* Energien verschoben ist. Die excitonische Aufspaltung β für die B-Bande ist dann

$$\beta = E_m + 100 - E_b \quad (4.5)$$

mit E_b als der Energie der B-Bande. Über die Flächen wurde auch das relative Gewicht A_B / A_{tot} der B-Bande an der gesamten Q-Bande ermittelt. Je höher dieser Quotient ist, umso mehr "γ-Charakter" muss dem betreffenden Film zugesprochen werden. In Abb. 31 sind die Absorptionsspektren der Q-Banden der Filme abgebildet. Man erkennt, dass man durch Variation der Aufdampfparameter von fast reinen Typ β -Filmen quasi stufenlos zu reinen Typ

γ -Filmen kommt. Das Gewicht der B-Bande nimmt dabei in der Reihe [SC in Dichlormethan / VD ungetempert} / SC in Toluol / VD bei 140°C / VD bei 140°C auf Saphirsubstrat] zu. Damit ist gezeigt, dass man mittels SC durch Wahl geeigneter Lösungsmittel zu ähnlichen Filmen kommt wie mittels VD. Die Technik der Dampfbehandlung (vapor treatment) von dünnen Filmen wird in der Literatur beschrieben^{68,69}.

Auffällig ist, dass die B-Bande, abhängig von der Präparationsmethode, nicht nur ihr relatives Gewicht, sondern auch ihre absolute Position ändert. Je höher ihr Anteil, desto mehr erscheint sie rotverschoben. In Abb. 32 ist die excitonische Verschiebung der B-Bande gemäß Gl.(4.5) gegen ihr relatives Gewicht aufgetragen. In demselben Einschub ist die excitonische Verschiebung als Funktion der Molekülzahl n aufgetragen für ein lineares perfektes J-Aggregat aus Ethen-Molekülen, semi-empirisch berechnet in der ZINDO/S-Näherung mit der Gitterkonstanten $a=5.5\text{\AA}$.

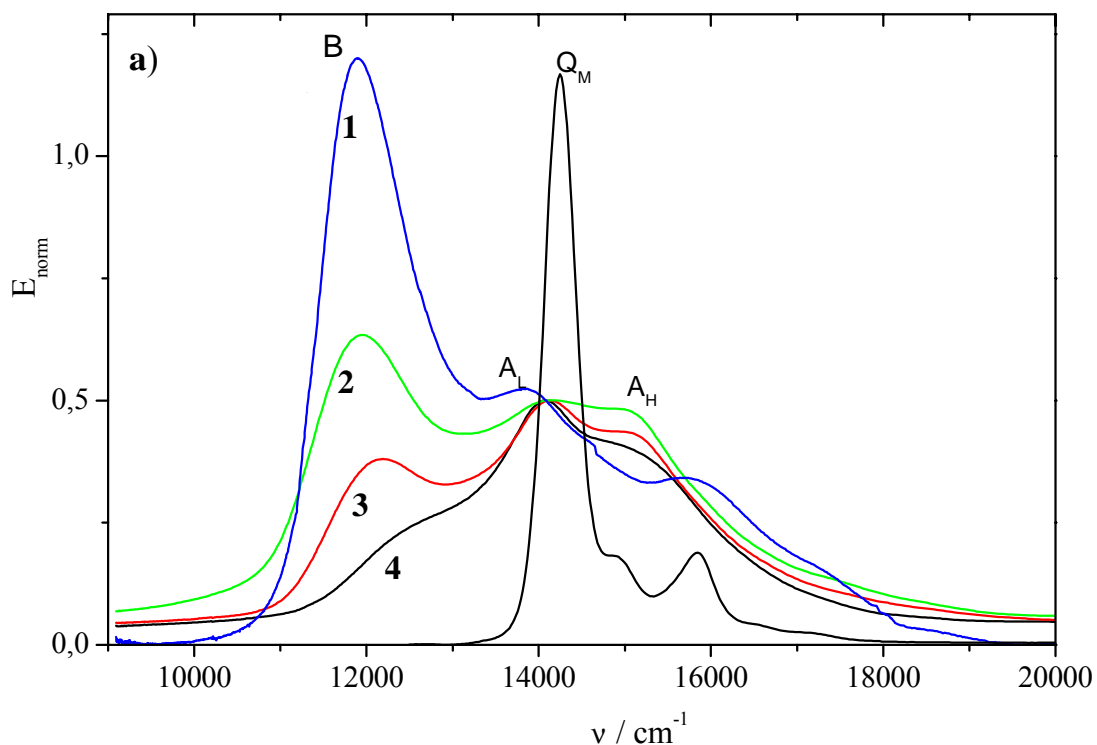


Abb. 31: Absorptionsspektren von Filmen der Verbindung (2), mit unterschiedlichen Methoden präpariert. Kurve 4: Sublimation(VD) bei RT oder spin coating(SC) unter Dichlormethan; Kurve 3: SC unter Toluol; Kurve 2: VD bei einer Substrattemperatur von 140°C auf Quarzsubstrat; Kurve 1: VD bei einer Substrattemperatur von 140°C auf Saphirsubstrat. Das Lösungsspektrum mit dem Maximum Q_M ist ebenfalls gegeben.

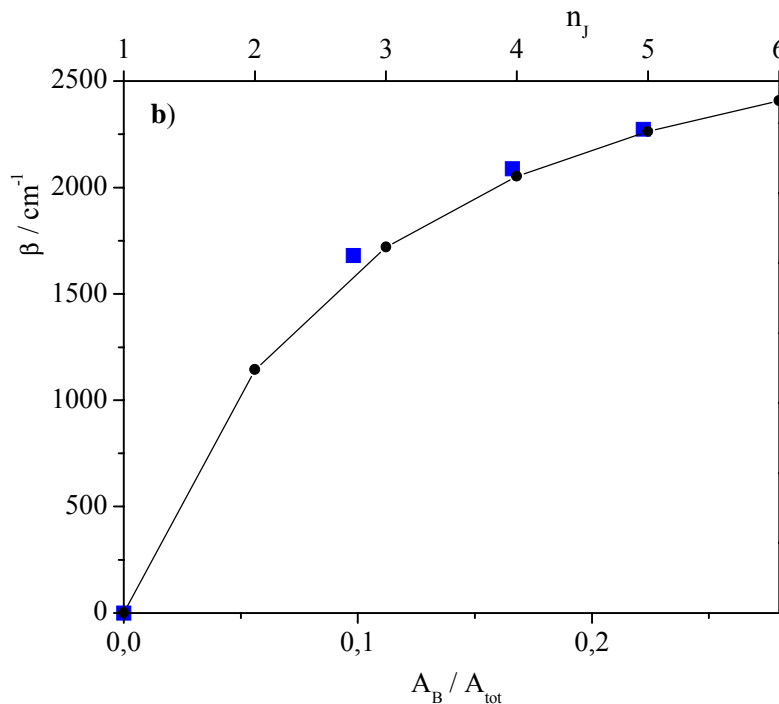


Abb. 32: Excitonische Verschiebung β als Funktion des relativen Gewichts (s.Text) der B-Bande (blaue Quadrate) und Berechnung der excitonischen Verschiebung in einem perfekten linearen J-Aggregat aus Ethenmolekülen mit dem Abstand $a=5.5 \text{ \AA}$ in der ZINDO/S-Näherung als Funktion der Zahl der beteiligten Moleküle n_j (Schwarze Kreise und Kurve).

Für die Verschiebung β des einzigen erlaubten Übergangs gegen die Übergangsenergie des isolierten Ethenmoleküls ergibt diese Rechnung

$$\beta \approx \beta_{\infty} - a(n-1)^{-1/3} \quad (4.6)$$

wobei β_{∞} die maximale Aufspaltung in einem unendlich ausgedehnten Aggregat bedeutet. Man sieht, dass die gemessenen excitonischen Verschiebungen sich gut an die berechnete Kurve anschmiegen. Obwohl aus der Übereinstimmung dreier Punkte mit einer Funktion mit 4 frei wählbaren Parametern keinesfalls auf die Gültigkeit dieser Funktion geschlossen werden darf, zeigt die Anpassung zumindest, dass die gemessene Abhängigkeit der excitonischen Verschiebung vom relativen Gewicht der B-Bande durchaus durch eine Zunahme der Aggregatgröße und damit verbundene stärkere Delokalisation der Excitonen erklärt werden kann.

4.2 Dunkelleitfähigkeit von Titanylphthalocyaninen

Filme aus substituierten Pc zeigen bei Raumtemperatur spezifische Dunkelleitfähigkeiten um $\sigma \approx 10^{-13} - 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$. Diese Werte sind zwar sehr niedrig, zeigen aber dennoch zweifelsfrei die extrinsische Natur der Leitfähigkeit in den untersuchten Verbindungen, wie eine einfache Rechnung deutlich macht: für intrinsische Halbleiter mit schmalen Bändern gilt für die Ladungsträgerdichte $n = p = N_V e^{-E_g/2kT}$; mit dem "Bandgap" $E_g \approx 2 \text{ eV}$ und der "Zustandsdichte im Valenzband" $N_V \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (jedes Molekül liefert für jedes Band einen Zustand) bekommt man $N_V \approx 7500 \text{ cm}^{-3}$; die spezifische Leitfähigkeit bei Beweglichkeiten um $\mu = 10^{-5} - 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ⁷² ist dann $\sigma_{d,i} \approx 10^{-20} - 10^{-18} \text{ S cm}^{-1}$. Die zu erwartende intrinsische Leitfähigkeit ist also um 5 bis 11 Zehnerpotenzen geringer als die tatsächlich gemessene. Das Entstehen freier Ladungsträger in den hier betrachteten konjugierten Verbindungen wird also verursacht durch Elektronenübertragungen unter Beteiligung von Dotierungsmitteln. Wie in den folgenden Kapiteln gezeigt wird, ist molekularer Sauerstoff hierbei das wichtigste, wenn auch nicht das einzige Dotierungsmittel.

Durch Messung der Dunkelleitfähigkeit als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks in der Gasphase gewinnt man Information über die *Leitfähigkeitstyp* der Filme. Je nach Substitutionsmuster erhält man entweder *p-Typ-Leiter* oder *n-Typ-Leiter*.

Aus der Abhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit von der Temperatur erhält man die Energiedifferenz zwischen denjenigen Niveaus, die für die Bildung von Majoritätsladungsträgern verantwortlich sind, vorausgesetzt, man kennt die Aktivierungsenergie für deren Beweglichkeit. Weiterhin wird der Einfluss des Substitutionsmusters auf diese Energiedifferenz untersucht.

Die Energiedifferenz zwischen den Majoritätsladungsträger bildenden Niveaus wird als Funktion des O₂-Partialdrucks bestimmt, um zu zeigen, dass die an der Ladungsträgererzeugung beteiligten Niveaus im Vakuum und unter Sauerstoff dieselben sind. Dabei wird auch die Aktivierungsenergie der Sauerstoffaufnahme bestimmt.

Diese Ergebnisse werden diskutiert, indem die Filme als gemischt dotierte Halbleiter betrachtet werden. Ladungsträgertyp und semi-empirisch berechnete HOMO-Position der Wirtsmoleküle korrelieren streng, wie in der Literatur bereits vorhergesagt. Eine analytische Lösung zur Berechnung der Leitfähigkeit

von organischen gemischt dotierten Halbleitern wird präsentiert, in die die Konzentrationen und energetischen Positionen der Donoren und Akzeptoren, die energetischen Positionen der Grenzorbitale des Wirtsmoleküls sowie die Ladungsträgermobilität und die Temperatur eingehen. Damit wird die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck für alle substituierten PcTiO berechnet. Es zeigt sich, dass bei Annahme eines für alle gleichen Donorniveaus gleicher Konzentration (mit einer Ausnahme) sowohl Leitfähigkeitstyp als auch Absolutwert der Leitfähigkeit korrekt wiedergegeben werden. Das Kapitel schließt mit einer Diskussion über die Art der Donoren.

4.2.1 Dunkelleitfähigkeit als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks

Molekularer Sauerstoff reagiert mit Phthalocyaninen in kondensierter Materie nach



unter Bildung eines positiv geladenen Phthalocyanins und eines Superoxid-Anions.^{78,79} Das Gleichgewicht befindet sich dabei weit auf der linken Seite. Durch Elektronenübertragung zwischen Pc-Molekülen ist die positive Ladung beweglich, während die negative Ladung ortsfest ist. Sauerstoffangebot führt also zu einer Erhöhung der Dichte an positiven Ladungsträgern. Ob dabei die Leitfähigkeit steigt oder sinkt, hängt von der Art der Majoritätsladungsträger ab: sind es die positiven Ladungsträger (*p-Typ-Leitfähigkeit*), so steigt σ bei Sauerstoffangebot. Sind dagegen die negativen Ladungen Majoritätsladungsträger (*n-Typ-Leitfähigkeit*), so führt die sauerstoffinduzierte Produktion von positiven Ladungsträgern zu vermehrter Rekombination mit den negativen Ladungsträgern, wodurch die Leitfähigkeit sinkt. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ vom Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase ist also eine Sonde für die Art der Majoritätsladungsträger und damit für den Leitfähigkeitstyp der untersuchten Verbindung.

Um den Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Leitfähigkeit zu untersuchen, wurden die Filme zunächst über Nacht im Feinvakuum ausgeheizt ($p(O_2)=0.001\text{mbar}$, $T=150^\circ\text{C}$), bevor bei $T=50^\circ\text{C}$ reiner Sauerstoff ($p(O_2)=1\text{bar}$) angeboten wurde. Aufgezeichnet wurde die Dunkelleitfähigkeit als Funktion der verstrichenen Zeit seit Beginn der Begasung relativ zum Startwert, σ/σ_0 . Das Ergebnis zeigt Abb. 33.

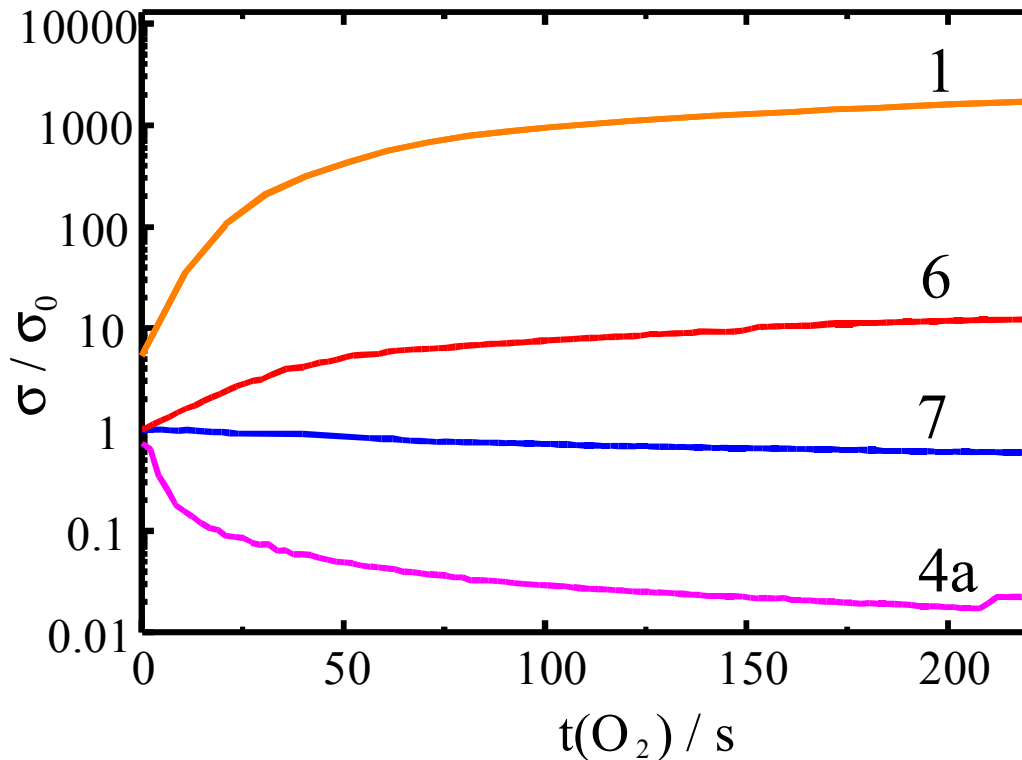


Abb. 33: Dunkelleitfähigkeit von substituierten Pc und Nc als Funktion der Zeitdauer des Angebots von 1 bar Sauerstoff bei $T=120^{\circ}\text{C}$, normiert auf den Dunkelstromwert unter Vakuum (Proben zuvor bei $T=150^{\circ}\text{C}$ im Feinvakuum ausgeheizt).

Angebot von Sauerstoff führt bei unsubstituiertem PcTiO **1**, bei alkylsubstituierten PcTiO **2** sowie linear annelierten NcTiO **6** zu einer Zunahme der Leitfähigkeit über mehrere Zehnerpotenzen, während die Leitfähigkeit stark abnimmt bei den fluorierten Verbindungen **4a** und **4b**. Beim angular annelierten NcTiO **7** ist nur eine ganz leichte sauerstoffinduzierte Abnahme der Leitfähigkeit zu verzeichnen.

Somit gehören unsubstituiertes PcTiO **1**, alkylsubstituierte PcTiO **2** und lineare NcTiO **6** zu den p-Typ-Leitern, während alle fluorierten PcTiO **4a,b** sowie angulare NcTiO **7** zu den n-Typ-Leitern gehören.

4.2.2 Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit

4.2.2.1 Temperaturabhängigkeit im Vakuum

Abb. 34 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit für substituierte Phthalocyanine als Arrhenius-Graphen. Die Messungen fanden statt unter niedrigem Sauerstoffpartialdruck nach Ausheizen der Proben. Die

Leitfähigkeit steigt mit Erhöhung der Temperatur stark an und verläuft zumindest im mittleren Temperaturbereich bei fast allen Proben sehr gut nach Arrhenius, so dass sich „scheinbare Aktivierungsenergien“ E_a durch Anpassung von Geradengleichungen der Form

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - E_a / RT \quad (4.8)$$

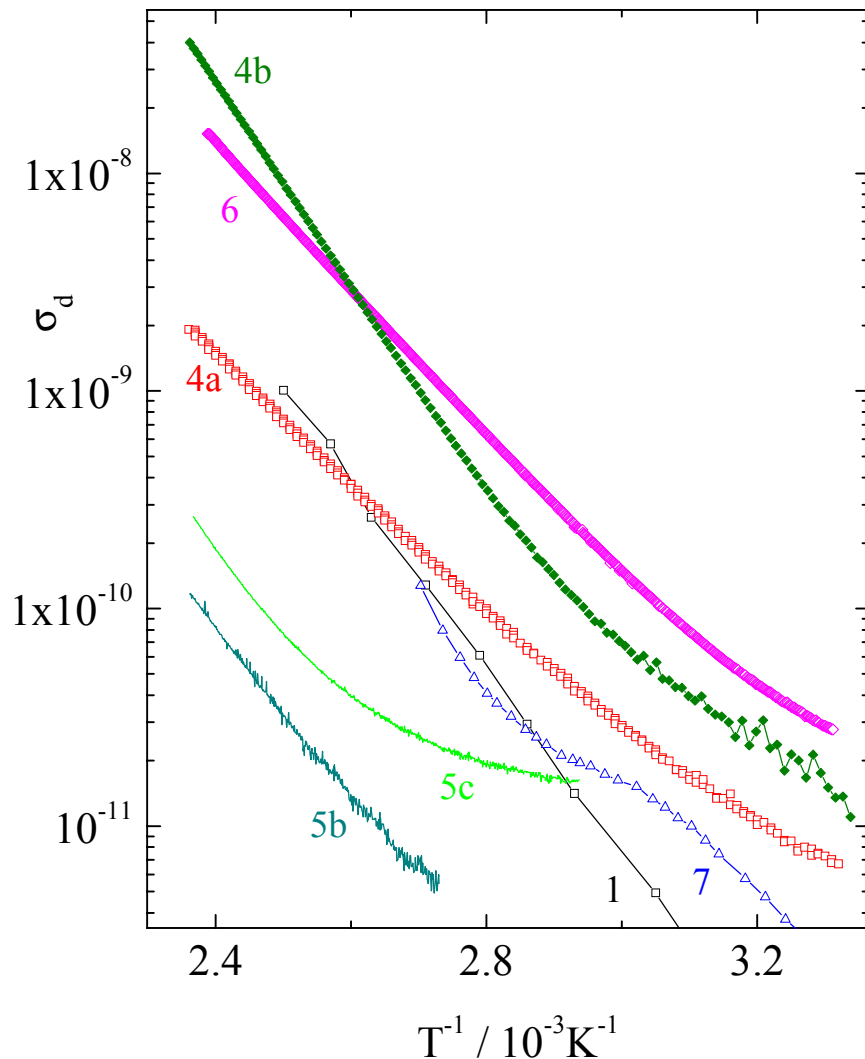


Abb. 34: Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit von substituierten Pc und Nc. Messung unter Vakuum nach Ausheizen der Proben bei $T=150^\circ\text{C}$.

ermitteln lassen. Diese scheinbaren Aktivierungsenergien sind in Tabelle 4 abgebildet. Die Werte für E_a bewegen sich zwischen 0.59 eV für **4a** und 1.06 eV für **7**. Auffällig ist, dass die fluorierten Verbindungen (**4a** und **4b**) und das linear annelierte NcTiO **6** besonders hohe Werte für die Dunkelleitfähigkeit über den gesamten Temperaturbereich aufweisen.

Substanz	E_a /eV
1	0,84
2	0,77
4a	0,59
4b	0,94
5b	0,77
5c	0,85
6	0,66
7	1,06

Tabelle 4: Scheinbare Aktivierungsenergien E_a , aus der Anpassungen der Arrheniusgleichung an die Kurven von Abb. 34.

4.2.2.2 Temperaturabhängigkeit unter O_2

Falls die gemessene Dunkelleitfähigkeit im Vakuum von Prozess (4.7) beeinflusst wird, erwartet man, dass die scheinbare Aktivierungsenergie E_a vom Sauerstoffpartialdruck unabhängig ist. Um dies zu verifizieren, muss man den im Vakuum gemessenen E_a - Wert mit dem unter Sauerstoff gemessenen E_a - Wert vergleichen. Letztere Messung wird allerdings durch die zeitliche Drift des Dunkelstroms kompliziert. In Abb. 35 wird jedoch ein Verfahren präsentiert, mit dem durch Variation der Temperatur bei *gleichzeitigem* Angebot von Sauerstoff sowohl die scheinbare Aktivierungsenergie für die Leitfähigkeit, E_a , als auch die Aktivierungsenergie für die Sauerstoffaufnahme, E_a^S , ermittelt werden kann. Es basiert auf der Voraussetzung, dass die gesamte Dauer der Messung viel kürzer ist als die typische Zeitdauer, bis ein polykristalliner Film sich mit dem umgebenden Sauerstoffpartialdruck ins Gleichgewicht gesetzt hat. In diesem Falle kann man die Sauerstoffkonzentration im Film als lineare Funktion der Zeit nähern:

$$c_{O_2}(t) = c_{O_2}^0 + b \cdot t; \quad b = b' \cdot e^{-E_a^S / RT} \quad (4.9)$$

Der Parameter b beschreibt dabei die Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffaufnahme mit der Zeit und enthält die Aktivierungsenergie für die Sorption E_a^S . Für p-Typ-Leiter fern vom Kompensationsgebiet (s. Kap. 4.2.3.1) ist der Zusammenhang zwischen Dunkelstrom und Sauerstoffkonzentration linear:

$$I(c_{O_2}) = a \cdot c_{O_2}; a = a' \cdot e^{-E_a/RT} \quad (4.10)$$

Der Proportionalitätsfaktor a enthält dabei auch die scheinbare Aktivierungsenergie für die Dunkelleitfähigkeit E_a . Einsetzen von (4.9) in (4.10) ergibt:

$$I(c_{O_2}, t) = a \cdot c_{O_2}^0 + a \cdot b \cdot t, \quad (4.11)$$

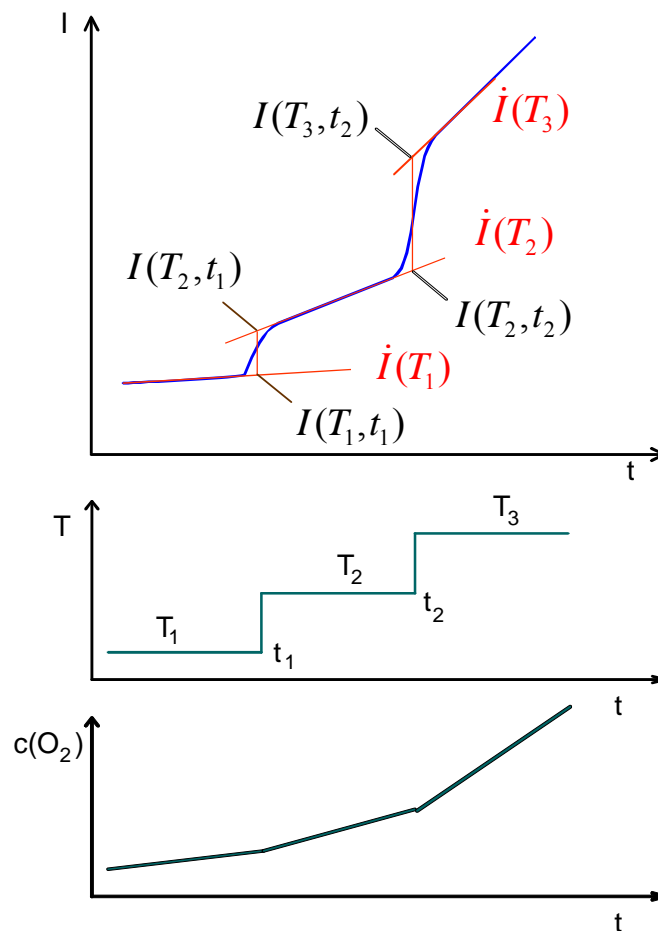


Abb. 35: *Idealisiertes Verhalten von Sauerstoffkonzentration c_{O_2} , Temperatur T , Strom I und Stromzunahme \dot{I} bei Sorption von Sauerstoff bei mehrmaliger Temperaturerhöhung. Das Beispiel gilt für einen p-Typ-Leiter fern vom Kompensationsgebiet.*

oder mit expliziter Behandlung der Temperaturabhängigkeit:

$$I(c_{O_2}, t, T) = a' \cdot e^{-E_a/RT} \cdot c_{O_2}^0 + a' \cdot b' \cdot e^{-(E_a + E_a^S)/RT} \cdot t. \quad (4.12)$$

In Gl.(4.12) wirken c_{O_2} und die Zeit t auf unterschiedliche Summanden. Da die Aktivierungsenergie der Sorption, E_a^S , nur im zeitabhängigen Summanden steht, kann man durch zwei Experimente beide Aktivierungsenergien ermitteln. Den

Zusammenhang zwischen der Sauerstoffkonzentration c_{O_2} , der Temperatur T und dem Strom I vermittelt Abb. 35.

a) Temperatursprung

Erfolgt ein Sprung von einer Temperatur T_1 auf eine Temperatur T_2 innerhalb genügend kurzer Zeit, so gilt $c_{O_2} \approx const$. Sei diese Konzentration $c_{O_2}^0$, so folgt für die Zeit t in Gl. (4.12) $t=0$. Bildet man den Quotienten aus dem Strom nach dem Temperatursprung, $I(T_2)$, und vor dem Temperatursprung, $I(T_1)$, so erhält man

$$\frac{I_2}{I_1} = \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]. \quad (4.13)$$

Aufgelöst nach E_a ergibt dies:

$$E_a = R \cdot \frac{\ln(I_2/I_1)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}. \quad (4.14)$$

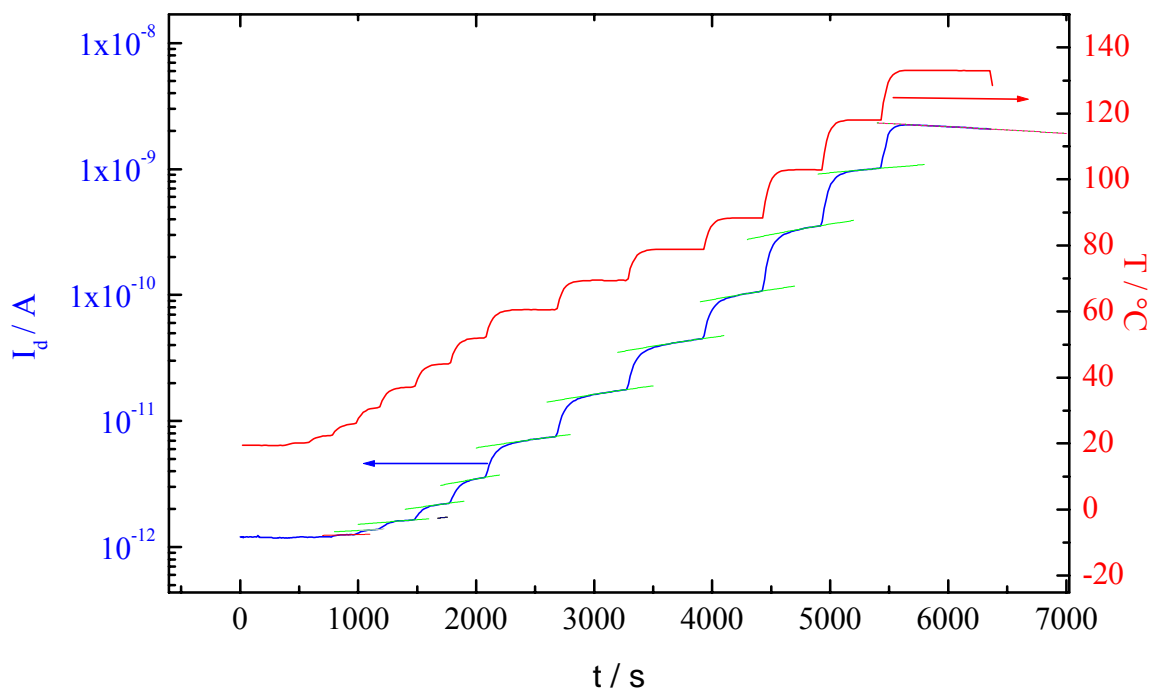


Abb. 36: : Temperaturabhängigkeit des Dunkelstroms bei I während Sauerstoffsorption (untere Kurve) und Temperaturverlauf mit der Zeit (obere Kurve).

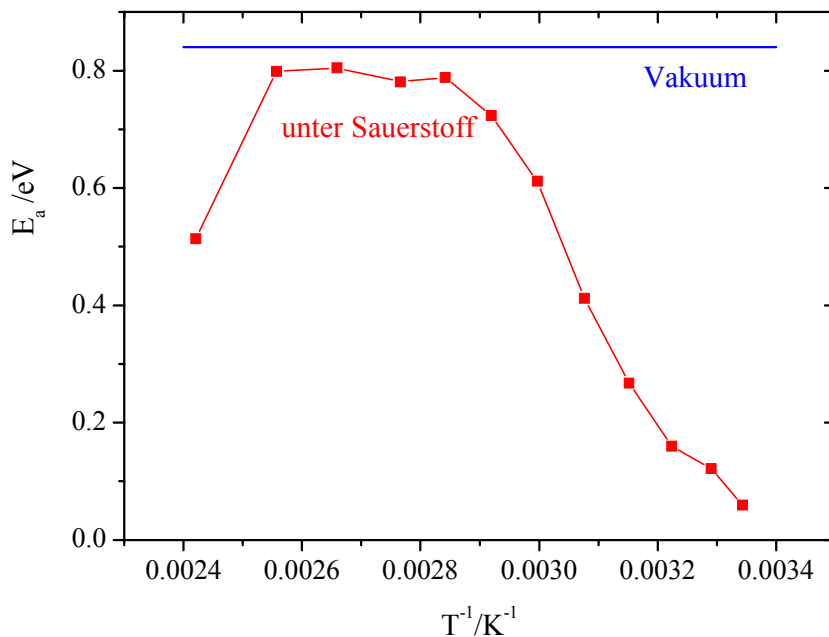


Abb. 37: Scheinbare Aktivierungsenergie E_a für **1**. Blaue Waagrechte: im Feinvakuum nach Ausheizen; ermittelt nach Gl. (4.8), rote Kurve: unter Sauerstoff während Sauerstoffaufnahme, ermittelt nach Gl. (4.14).

In der Realität dauert es natürlich eine gewisse Zeit bis zum Erreichen der Zieltemperatur T_2 . In diesem Falle extrapoliert man die Strom-Zeit-Kurve (blaue Kurve in Abb. 35) mit der konstanten Temperatur T_1 (linksseitig) und der konstanten Temperatur T_2 (rechtsseitig) in das Gebiet des Übergangs von T_1 nach T_2 und bildet dort den Quotienten. In Abb. 36 ist die Originalmessung mit den verwendeten Extrapolationen gezeigt. Um zu den scheinbaren Aktivierungsenergien zu kommen, wird Gl.(4.14) auf jeden der Temperatursprünge angewendet. Die E_a - Werte sind als Funktion der reziproken Temperatur in Abb. 37 gezeigt, zusammen mit der im Feinvakuum erhaltenen scheinbaren Aktivierungsenergie für dasselbe Material. Im Bereich um $T=70-130^\circ\text{C}$ findet man unter Sauerstoff einen in etwa konstanten Wert von $E_a \approx 0.8\text{eV}$. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist in diesem Temperaturbereich also die scheinbare Aktivierungsenergie keine Funktion des Sauerstoffpartialdrucks. Da in Kap. 4.2.1 der Sauerstoffeinfluss auf die Leitfähigkeit zweifelsfrei nachgewiesen wurde, lässt dieses Ergebnis nur den Schluss zu, dass bei **1** auch im Feinvakuum nach Ausheizen des Films

Sauerstoff das prominente Akzeptorniveau ist. Wie neueste Untersuchungen zeigen⁷², hat **1** im Ultrahochvakuum n-leitende Eigenschaften.

Die auffällig geringen Werte für E_a bei niedriger oder sehr hoher Temperatur sind wahrscheinlich als Artefakte zu bezeichnen. Bei sehr hoher Temperatur macht sich die Rückreaktion, der Verlust von Sauerstoff an die Gasphase, bemerkbar. Man bestimmt dann eher eine Gleichgewichtskonstante als eine Geschwindigkeitskonstante.

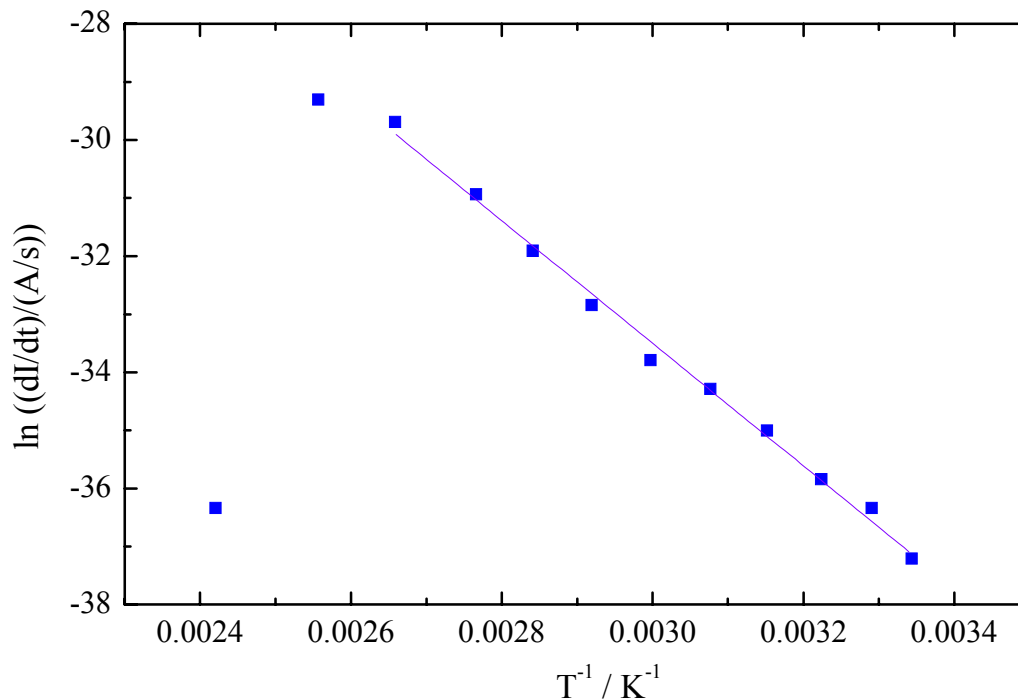


Abb. 38: : Temperaturabhängigkeit der Anstiegsgeschwindigkeit des Dunkelstroms während Sauerstoffsorption bei **1** (Punkte) und lineare Regression (durchgezogene Linie).

b) Zeitliche Veränderung bei konstanter Temperatur. Aus der für die Auswertung nach Gl. (4.14) notwendigen Extrapolationsgeraden lässt sich die zeitliche Zunahme des Stroms während Sauerstoffaufnahme bei konstanter Temperatur gewinnen. Sie enthält die Aktivierungsenergie für die Sauerstoffaufnahme, E_a^S :

$$\dot{I} = dI(T, t) / dT = a'b' \exp \left[- (E_a + E_a^S) / RT \right] \quad (4.15)$$

Das Auswerteverfahren zur Gewinnung von \dot{I} ist in Abb. 35 verdeutlicht. In Abb. 38 wurde der Logarithmus von \dot{I} gegen die reziproke Temperatur

aufgetragen; man erhält für Temperaturen $T < 130^\circ\text{C}$ lineares Verhalten; aus der Steigung ergibt sich gemäß Gl. (4.15)

$$E_a + E_a^S = 0.91\text{eV} \quad (4.16)$$

Mit dem Wert von $E_a = 0.8\text{ eV}$ für die scheinbare Aktivierungsenergie unter Sauerstoff ergibt sich für die Aktivierungsenergie der Sauerstoffaufnahme $E_a^S = 0.11\text{eV}$.

Man kann also davon ausgehen, dass auch bei den tiefsten in dieser Arbeit erreichten Sauerstoffpartialdrücken die Leitfähigkeit durch des $\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2^-$ -Gleichgewicht bestimmt wird; die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit probt also auch im Vakuum das Sauerstoffniveau als Akzeptorniveau. Für die Aktivierungsenergie der Sauerstoffaufnahme wurde ein Wert von $E_a^S = 0.11\text{eV}$ gefunden.

4.2.3 Substituenteneinfluss auf Energieniveaus

Es gibt in der Literatur Ansätze, einen Zusammenhang zwischen dem Leitfähigkeitstyp und den Grenzorbitalpositionen herzustellen. Schlettwein et. al. wiesen auf den Einfluss der HOMO-Position auf die Stärke der Wechselwirkung mit Sauerstoff hin.⁷⁰ Nach UPS-Messungen und Ermittlungen der Seebeck-Koeffizienten an porphyrinartigen Systemen postulieren sie eine kritische HOMO-Energie, bei deren Überschreiten p-Typ-Leitfähigkeit gefunden wird, während ein tiefer liegendes HOMO n-Typ-Leitfähigkeit hervorruft. Um den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeitstyp und Grenzorbitalpositionen bei den vorliegenden Systemen zu untersuchen, wurden quantenchemische Berechnungen der Grenzorbitalenergien auf dem INDO/S - Niveau durchgeführt. Sie sind in Abb. 39 dargestellt. Dabei errechnet sich für die Stammverbindung **1** eine HOMO-Energie von -5.53 eV . Elektronenschiebende Gruppen (Alkyl) verschieben das HOMO um $0.2 - 0.3\text{ eV}$ hin zu höheren Energien. Dabei ist die Verschiebung stärker, wenn die Substituenten sich in 1,4-Position befinden. Dieser Effekt wurde bei der Deutung der Elektronenspektren schon besprochen und auf eine höhere Elektronendichte des HOMO der unsubstituierten Verbindung in 1,4-Position zurückgeführt. Auch lineare Annelierung zu 2,3-Naphthalocyaninen erhöht die HOMO-Energie. Dagegen senken elektronenziehende Gruppen (CF_3 , OCH_2CF_3) die HOMO-Energie um bis zu 0.6 eV .

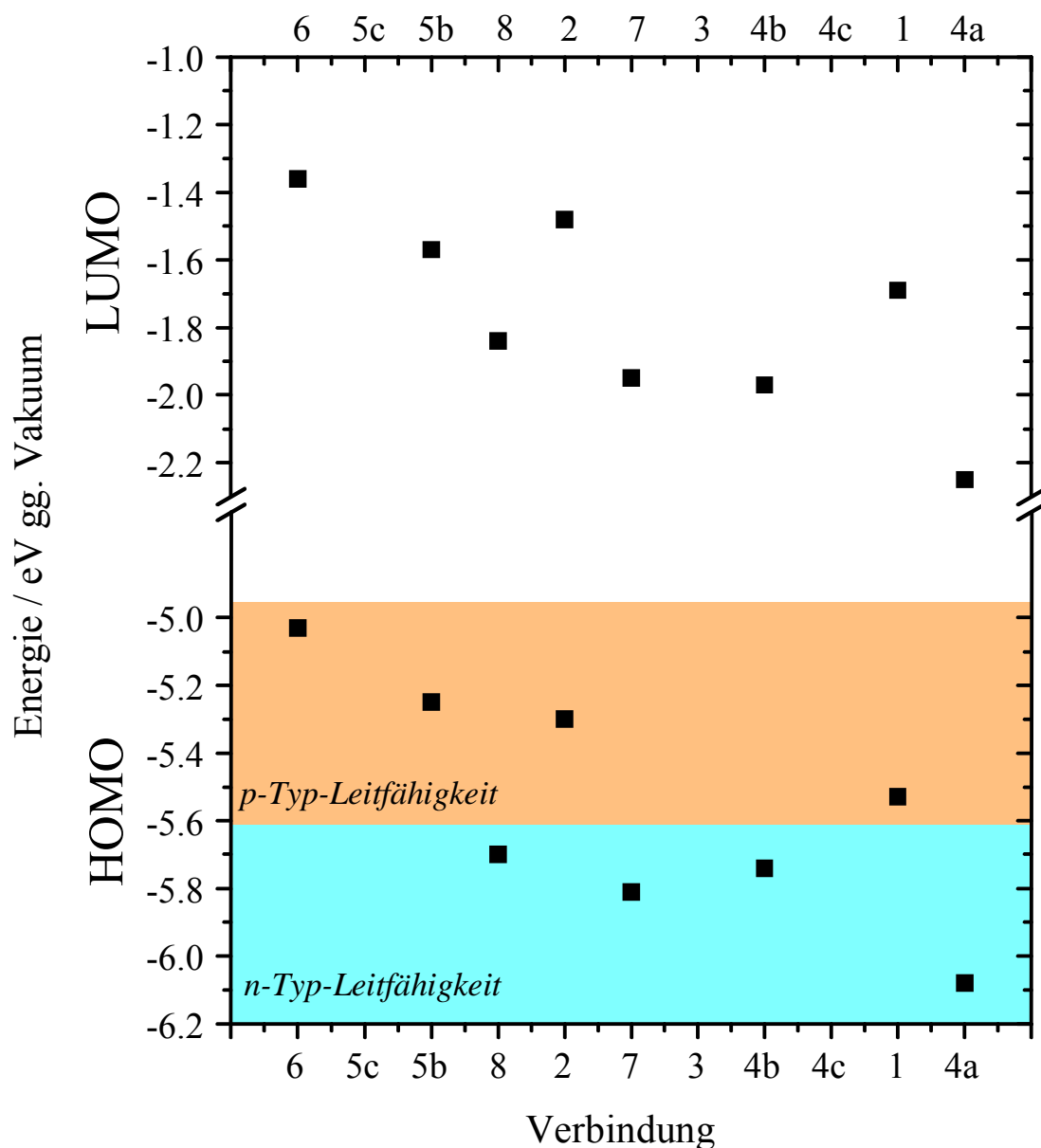


Abb. 39: Korrelation der berechneten INDO/S -Grenzorbitalpositionen mit dem gemessenen Leitfähigkeitstyp für substituierte Pc und Nc.

Angulare Annelierung zu 1,2-Naphthalocyaninen senkt ebenfalls die HOMO-Energie um 0.3 eV. Die unterschiedliche Richtung der energetischen Verschiebung bei 1,2-Nc bzw. 2,3-Nc wurde anhand von metallfreien Systemen schon von Orti und Bredas theoretisch behandelt.

Wesentlich ist nun, dass die Korrelation der berechneten HOMO-Energien mit dem beobachteten Leitfähigkeitstyp die Vorhersage von Schlettwein et al. streng bestätigt. PcTiO selbst (**1**) und alle alkylsubstituierten Pcs **2**, **5b** sowie 2,3-Nc's **6**, die eine HOMO-Energie > -5.6 eV aufweisen, zeigen im Experiment p-Typ-Leitfähigkeit; alle 1,2-NcTiO **7**, **8** sowie alle

fluorierten PcTiO **4a**, **4b** mit einer INDO/S HOMO-Energie < -5.6 eV zeigen im Experiment n-Typ- Leitfähigkeit.

Da für n-Typ-Leitfähigkeit Donoren eine Rolle spielen, während für p-Typ-Leitfähigkeit Akzeptoren (Sauerstoff) wichtig sind, liegt die Vermutung nahe, dass in allen hier untersuchten Systemen *sowohl Donoren als auch Akzeptoren* vorhanden sind. Je nach Lage der Grenzorbitale der Wirtsverbindung wird entweder die Wechselwirkung mit den Donoren oder den Akzeptoren stärker sein, und man kommt zu p-Typ- oder n-Typ- Leitfähigkeit. Im nächsten Kapitel wird für gemischt dotierte organische Halbleiter eine analytische Funktion präsentiert, die die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Sauerstoffkonzentration, energetischer Position der Donoren/Akzeptoren und der Temperatur beschreibt.

4.2.3.1 Gemischt dotierte organische Halbleiter

Unter einem gemischt dotierten organischen Halbleiter versteht man ein System, in dem sowohl Donoren als auch Akzeptoren vorhanden sind. In einem anorganischen Halbleiter sind Defektzentren im allgemeinen vollständig ionisiert, so dass der Leitfähigkeitstyp von dem in größerer Konzentration vorhandenen Dotierungsmittel bestimmt wird. In organischen Halbleitern ist der Ionisationsgrad von Dotierungsmitteln aber verschwindend gering. Man muss daher alle beteiligten geladenen und neutralen Spezies ins Gleichgewicht setzen, um letztlich zur Dichte an beweglichen Ladungen und damit zur Leitfähigkeit zu kommen. Hat man den funktionalen Zusammenhang gefunden, kann man die Leitfähigkeit von beliebigen Verbindungen modellieren, einfach indem man die Grenzorbitalpositionen der jeweiligen Verbindung in die Rechnung einsetzt.

Vorbedingung für nachstehende Überlegungen ist das Bestehen des chemischen Gleichgewichts: Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die chemischen Potentiale aller beteiligten Spezies weder von der Zeit noch vom Ort in der Probe abhängen. Es müssen also Nichtgleichgewichtsphänomene wie elektronische Anregung unter Bestrahlung oder Ladungsträgerinjektion ausgeschlossen werden.

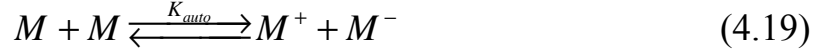
Akzeptoren (in diesem Fall Sauerstoff) produzieren positive Polaronen mit der Gleichgewichtskonstanten K_a :



Donoren produzieren negative Polaronen mit der Gleichgewichtskonstanten K_d :



Diese beiden Gleichgewichte sind über die Autoionisation mit der Konstanten K_{auto} miteinander verknüpft:



Mit m als der Volumendichte an konjugierten Molekülen M , n als Dichte an negativen Polaronen, p als Dichte an positiven Polaronen, d^+ als Dichte an ionisierten Donoren, a^- als Dichte an ionisierten Akzeptoren und d_0 , a_0 als Gesamtdichte (neutral oder geladen) an Donoren und Akzeptoren erhält man:

$$\begin{aligned} a^- &= K_a \frac{m}{p} (a_0 - a^-) \\ d^+ &= K_d \frac{m}{n} (d_0 - d^+) \\ K_{auto} &= \frac{np}{m^2} \end{aligned} \quad (4.20)$$

Mit van't Hoff

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (4.21)$$

steckt in den einzelnen Gleichgewichtskonstanten die freie Standard-Enthalpiedifferenz zwischen Produkten und Edukten. Mit Gibbs-Helmholtz gilt

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (4.22)$$

Für die Standard-Entropie setzen wir im Folgenden $\Delta S = 0$. Dann ergeben sich die *thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten*⁷¹ direkt aus den Energieniveaus der beteiligten Spezies:

$$\begin{aligned} K_a &= e^{-(A_a - I_g + P)/RT} \\ K_d &= e^{-(A_g - I_d + P)/RT} \\ K_{auto} &= e^{-(A_g - I_g + 2P)/RT} \end{aligned} \quad (4.23)$$

Hierbei ist A_g und I_g die Elektronenaffinität und Ionisierungsenergie des konjugierten Moleküls in der Gasphase, A_a die Elektronenaffinität des Akzeptors in der Gasphase, I_d die Ionisierungsenergie des Donors in der Gasphase. P ist die Polarisationsenergie beim Übergang vom gasförmigen zum festen Zustand. Eine Übersicht über diese Energien bietet auch Abb. 40.

Um zur Dichte freier negativer Polaronen zu kommen, geht man von der *Elektroneutralitätsbedingung* aus

$$n + a^- = p + d^+ \quad (4.24)$$

und setzt alle drei Gleichungen von (4.20) ein. Man erhält für n ein Polynom 4. Grades:

$$\frac{\left[\begin{aligned} &K_a n^4 + (K_{auto} m + K_a K_d m + K_a a_0) n^3 \\ &+ (K_{auto} K_d m^2 - K_a K_d a_0 m - K_a K_d d_0 m - K_a K_{auto} m^2) n^2 \\ &- (K_{auto}^2 m^3 + K_{auto} K_a K_d m^3 + K_{auto} K_d m^2 d_0) n \\ &- K_{auto}^2 m^4 K_d \end{aligned} \right]}{(K_{auto} m + K_a n) n (n + K_d m)} = 0 \quad (4.25)$$

Durch numerische Nullstellensuche ist diese Gleichung schnell und mit beliebiger Genauigkeit lösbar. Die Leitfähigkeit erhält man dann unter Beachtung der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit:

$$\sigma_d = e \cdot \mu_{p,298K} \cdot e^{-\frac{E_{a,hp}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298K} \right)} \cdot p + e \cdot \mu_{n,298K} \cdot e^{-\frac{E_{a,hn}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298K} \right)} \cdot n \quad (4.26)$$

Darin ist e die Elementarladung, $\mu_{p,298K}$ und $\mu_{n,298K}$ die Beweglichkeit der positiven Ladungsträger bei $T=298K$, und $\Delta E_{a,hn}$ bzw. $\Delta E_{a,hp}$ sind die Aktivierungsenergien für die Beweglichkeit der negativen bzw. positiven Ladungsträger.

Für Gleichung (4.25) lassen sich unter bestimmten Voraussetzungen einfachere Ausdrücke finden. Gilt z.B. $a_0 \ll d_0$ (n-Typ-Leitfähigkeit), so erhält man aus der Elektroneutralitäts-Bedingung (4.24) bei nicht zu hohen Temperaturen

$$n \approx d^+ \quad (4.27)$$

Einsetzen in (4.23) und Auflösen nach n ergibt:

$$n = \frac{1}{2} d_0 + \frac{1}{2} \sqrt{d_0^2 + 4K_d m d_0} \quad (4.28)$$

Die Temperaturabhängigkeit von n wird durch diejenige von K_d bestimmt. Für tiefe Temperaturen gilt $d_0 \ll 4K_d m$. Damit vereinfacht sich Gl. (4.28) zu $n \approx d_0$. Unter Beachtung von Gl. (4.27) bedeutet dies $d_0 \approx d^+$. Bei tiefen Temperaturen herrscht also vollständige Ionisation der Donoren. Die Ladungsträgerdichte ist dann temperaturunabhängig. Bei mittleren Temperaturen gilt dagegen $d_0 \ll 4K_d m$ und damit

$$n \approx \sqrt{m d_0} \cdot e^{-\frac{(A_g - I_d + P)}{2RT}} \quad (4.29)$$

Im Falle $a_0 \ll d_0$ (p-Typ-Leitfähigkeit) gilt analog

$$p \approx \sqrt{ma_0} \cdot e^{-(A_a - I_g + P)/2RT} \quad (4.30)$$

bei mittleren und $p \approx a_0$ bei tiefen Temperaturen.

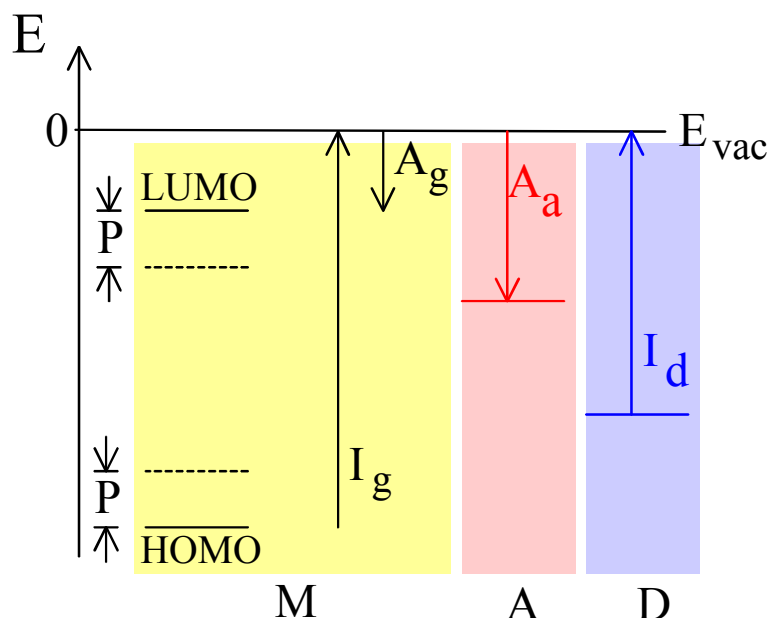


Abb. 40: Übersicht über die für einen gemischt dotierten Halbleiter wesentlichen Energien, gruppiert nach Energien des Wirtsmoleküls (M), des Akzeptors (A) und des Donors (D). P ist die Polarisationsenergie.

Unter Beachtung von (4.26) und (4.29) bzw. (4.30) erhält man als Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - (A_g - I_d + P + 2E_{a,hm})/2RT \quad (4.31)$$

für n-Leiter bzw.

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - (A_a - I_g + P + 2E_{a,hp})/2RT \quad (4.32)$$

für p-Leiter.

Die Schwierigkeit bei der Berechnung der Leitfähigkeiten der vorliegenden Phthalocyanine über Gl. (4.25) besteht im Fehlen der Werte für μ , $E_{a,hp}$ und P für die meisten hier behandelten Systeme. In der neuesten Literatur findet man für **1** die Werte $\mu_p = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $E_h = 0.13 \text{ eV}$ ⁷². Mit dem Wert für die scheinbare Aktivierungsenergie aus Tabelle 4, $I_g = -5.53 \text{ eV}$ (HOMO-Energie) und $A_a = -3.8 \text{ eV}$ (SOMO-Energie von O_2) erhält man durch Vergleich von (4.32) mit (4.8) die Polarisationsenergie

$$P = 2E_a - A_a - 2E_{a,hp} + I_g = -0.31 \text{ eV} \quad (4.33)$$

Da **1** ein p-Typ-Leiter ist, gibt es nun keinen frei wählbaren Parameter mehr,

denn die Konzentration d_0 und Energie I_d der Donoren spielen für p-Typ-Leiter keine Rolle. Der Versuch, mit diesem Parametersatz die Leitfähigkeit von **1** mittels Gl. (4.25) zu berechnen, ergibt jedoch im Vergleich zum Experiment zu kleine Werte. Dies kann damit erklärt werden, dass bei der experimentell eingestellten Sauerstoffkonzentration die Näherung Gl. (4.30) nicht gilt, womit auch Gl. (4.33) zur Berechnung von P ungeeignet ist. Verwendet man dagegen den empirischen Wert $P \approx -1.1 eV$, wird die experimentelle Leitfähigkeit gut wiedergegeben. In der Literatur werden für P Werte um $P \approx (-1) - (-2) eV$ gefunden.⁵⁶

Die Werte von für μ , $E_{a,hp}$ und P wurden auf die übrigen Verbindungen übertragen. Dies ist eine grobe Vereinfachung, wird jedoch damit gerechtfertigt, dass diese Werte nur den Absolutwert der Leitfähigkeit verändern, nicht jedoch den hier interessierenden Leitfähigkeitstyp. Die für alle Verbindungen verwendeten Parameter sind im folgenden zusammengefasst:

- Sauerstoff bildet Energieniveaus bei $A_a = -3.8 eV$ vs. Vakuum.
- Es gibt ein Donorniveau bei $I_d = -3.6 eV$
- Konzentration der Donoren: $d_0 = 10^{15} cm^{-3}$
- Ladungsträgerbeweglichkeit: $\mu_p = \mu_e = 10^{-5} cm^2 V^{-1} s^{-1}$
- Aktivierungsenergie für die Beweglichkeit: $E_{a,hp} = 0.13 eV$
- Polarisationsenergie: $P = 1.1 eV$
- Temperatur: $T=398 K$

Als Materialeigenschaften wurden somit lediglich die Grenzorbitallagen, I_g und A_g variiert; alle anderen Parameter blieben konstant. Abb. 41 zeigt die so berechnete Dunkelleitfähigkeit der Verbindungen als Funktion der Sauerstoffkonzentration $c(O_2)$ in doppelt logarithmischer Darstellung. Bei Zugrundelegung eines Henrykoeffizienten von $\alpha = 0.0022 v/v$ bei $T=120^\circ$ (aus: Wert für Polythiophen⁷³ und Annahme einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit mit $\Delta E = 0.4 eV$) erhält man bei einem Sauerstoffdruck von $p(O_2)=1$ bar eine Sauerstoffkonzentration im Film von $c(O_2) = 5 \cdot 10^{16} cm^{-3}$.

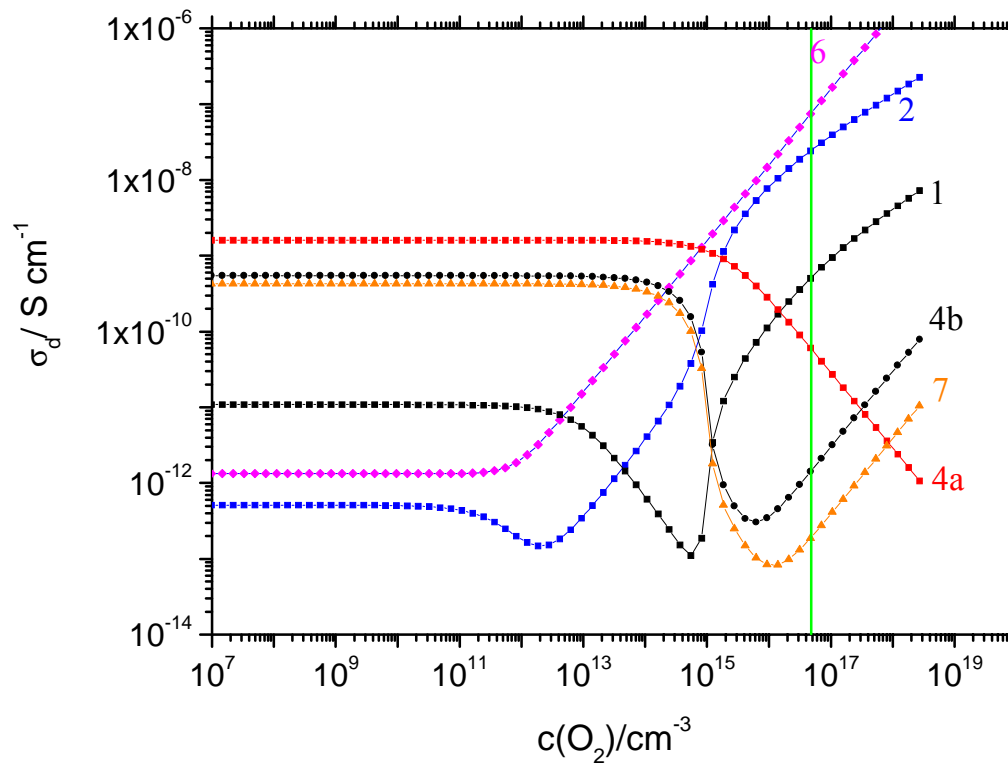


Abb. 41: Berechnete Abhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit von der Sauerstoffkonzentration $c(O_2)$ bei substituierten Pc und Nc. Die Berechnung erfolgte mit dem Modell "partiell kompensierte Halbleiter" unter Annahme eines für alle Substanzen gleichen Donor- und eines Akzeptorniveaus. Sonstige Parameter: siehe Text.

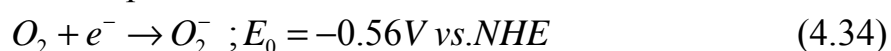
Bei diesem Wert für $c(O_2)$ ist in Abb. 41 eine senkrechte Linie gezeichnet. Bei dieser Sauerstoffkonzentration ergibt die Rechnung gemäß Gl. (4.25) mit Ausnahme von **4b** für alle untersuchten Systeme den experimentell bestimmten Leitfähigkeitstyp. Für das angular annelierte Nc **7** ergibt die Rechnung, dass sich im experimentell zugänglichen Bereich Donoren und Akzeptoren in etwa kompensieren; das erklärt die im Experiment nur schwache Abhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit von der Sauerstoffkonzentration. Die einzige Ausnahme bildet **4b**, das bei $c(O_2) = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ als p-Typ-Leiter berechnet wird, obwohl es im Experiment eindeutig n-leitende Eigenschaften hat.

Abb. 41 zeigt, dass für alle Verbindungen bei genügend kleinen Sauerstoffkonzentrationen n-Typ-Leitfähigkeit zu erwarten ist. Bei steigender Sauerstoffkonzentration durchlaufen alle Verbindungen im

Kompensationsgebiet ein Minimum der Leitfähigkeit. Bei genügend hohen Sauerstoffkonzentrationen werden alle Verbindungen zu p-Typ-Leitern. In diesem Bereich steigt die Leitfähigkeit linear mit der Sauerstoffkonzentration für die Verbindungen **4b**, **6** und **7**. Dagegen ist in **1** und **2** der lineare Bereich nur kurz und geht dann in ein Gebiet über, wo die Leitfähigkeit mit der Wurzel der Sauerstoffkonzentration steigt. Gl. (4.32), die die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei p-Leitern angibt, gilt genaugenommen nur in diesem Gebiet. Berechnet man mit den Parametern von S. 91 die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für **1**, so erhält man für die "scheinbare Aktivierungsenergie" einen Wert von $\Delta E_a \approx 0.5 eV$, was erheblich von dem gemessenen Wert von $\Delta E_a = 0.84 eV$ abweicht. Der verwendete Parametersatz gibt also zwar den Leitfähigkeitstyp der Verbindungen gut wieder, scheitert aber teilweise an der Wiedergabe der experimentellen Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. Dies zeigt, dass das Modell "gemischt dotierter Halbleiter" bezüglich der Wahl der Parameter noch gründlicher untersucht werden muss, damit es allen experimentellen Tatsachen Rechnung tragen kann. Diese Aufgabe ist durchaus lohnend, da auf diesem Wege experimentell sehr schwierig zu bestimmende Größen wie die Polarisationsenergie P oder die Donorenkonzentration d_0 erhältlich sind.

In diesem Kapitel wurden Dunkelleitfähigkeiten von substituierten $PcTiO$'s und $NcTiO$'s bestimmt. Die Variation der Dunkelleitfähigkeit mit Temperatur und Sauerstoffkonzentration zeigte, dass sich die Verbindungen in p- und n-Typ-Leiter einteilen lassen. Durch analytische Rechnung konnte gezeigt werden, dass sich die gefundenen Leitfähigkeitswerte wie auch der Leitfähigkeitstyp mit dem Modell des organischen partiell kompensierten Halbleiters mit einem materialunabhängigen Donorniveau und einem sauerstoffinduzierten Akzeptorniveau erklären lassen.

Zum Schluss dieses Kapitels stellt sich die Frage nach der Art der Donor- und Akzeptorniveaus. Bei letzteren handelt es sich eindeutig um das Gleichgewicht Sauerstoff / Superoxid



Für das elektrochemische Potential von Protonen gegen Vakuum wird ein Wert von $-4.4 eV$ angegeben, so dass obiges Gleichgewicht, gegen Vakuum gemessen, ein elektrochemisches Potential von $E(O_2/O_2^-) \approx -3.8V$ vs. Vakuum

aufweist.

Donoren sind Reduktionsmittel. Da solche in der Atmosphäre nicht vorhanden sind, kann es sich nur um Verunreinigungen der eingesetzten Substanz handeln. Damit diese aber als Donoren in Erscheinung treten, muss deren LUMO-Niveau gegenüber dem des Wirts energetisch abgesenkt sein. Als Verunreinigungen kommen damit in Frage:

a) ***Nebenprodukte aus der Synthese***. Bei metallhaltigen Phthalocyaninen kann dies die metallfreie Spezies sein. Oligophenylenvinylene sind dagegen immer mit den kürzeren Homologen verunreinigt. Diese kommen jedoch aufgrund des höheren HOMO- LUMO- Abstandes weder als Akzeptoren noch als Donoren in Frage.

b) ***Thermische Zersetzungsprodukte***. Tritt während des Aufdampfens von Filmen thermische Zersetzung ein *unter Erhalt des Annulensystems*, so werden diese Zersetzungsprodukte mit in den Film eingebaut. Denkbar wäre bei den fluorierten Phthalocyaninen ein thermisches Cracken der Substituenten unter Bildung von Radikalen, die sich unter Bildung von Biphenylen absättigen könnten.

c) ***(Photo)oxidationsprodukte***. Bei Polyphenylenvinylenen ist bekannt, dass Sauerstoffangriff an den Vinylen -Brücken erfolgt. Falls dabei Diketone entstehen, bleibt die Konjugation als solche erhalten, die Grenzorbitale werden stabilisiert. Solche Diketone kommen also als Donoren sehr gut in Frage. Bei Phthalocyaninen führt Photooxidation jedoch zur Zerstörung des Annulensystems. Die entstehenden offenkettigen carbonylierten Verbindungen weisen sofort einen wesentlich höheren HOMO- LUMO- Abstand auf als die Ausgangsverbindungen und kommen als Donoren nicht mehr in Frage.

d) ***Dispersive Effekte***. Eine amorphe Kristallstruktur kommt durch statistische Abweichungen von der idealen Struktur zustande. In Zonen, in denen die Struktur im Vergleich zum Idealzustand komprimiert ist, erhöht sich die Polarisationsenergie sowohl für Elektronen als auch für Löcher. Diese Zonen sind also sowohl Akzeptoren als auch Donoren.

4.2.4 Dunkelleitfähigkeit während Sorption/Desorption von Sauerstoff

Die Dunkelleitfähigkeit σ_d ist bei p-leitenden PcTiO proportional zur Sauerstoffkonzentration im Film, wie aus Gl.(4.25) und Abb. 41 hervorgeht. Daher kann σ_d als Sonde für die sorbierte Menge $M(t)$ an Sauerstoff benutzt werden, wobei für M gilt:

$$M \equiv \int_{x=0}^l c(x) A dx \quad (4.35)$$

mit A als der Einheitsfläche, l als der Schichtdicke und x als dem Abstand von der Oberfläche. Die Konzentration c in Abhängigkeit von der Zeit und dem Abstand von der Oberfläche ergibt sich aus dem 2. Fickschen Gesetz:

$$\frac{d^2 N}{dx dt} = -DA \frac{d^2 c}{dx^2} \quad (4.36)$$

mit D als dem Diffusionskoeffizienten. Nimmt man einen geschlossenen Film ohne Kanäle und Zerklüftung der Oberfläche an, so kann man DGL (4.36) mit den Randbedingungen eines *Zylinders mit Boden* lösen (Gl. 2.60), wobei $\beta \rightarrow \infty$ geht. Verfolgt man die Sorption bis in die Sättigung, so ist auch C_0 bekannt. Da die Schichtdicke bei der Filmpräparation (VD-Filme) oder nachträglich mittels UV-Vis-Messungen (SC-Filme) bestimmt wurden, ist bei der Anpassung von Gl.2.60 an eine Messkurve der Diffusionskoeffizient *der einzig freie Parameter*. Damit eignen sich Sorptionsmessungen sehr gut zur Ermittlung von Diffusionskoeffizienten, sofern die Geometrie des sorbierenden Mediums bekannt und starr ist (keine Quellung).

Abb. 42 zeigt Sorptionskurven von **1** und **2** nach unterschiedlicher Probenvorbehandlung zusammen mit Anpassungen nach Gl (2.60). Dabei wurden die Proben entweder getempert vor der Sorptionsmessung (Buchstabe **g** in der Bezeichnung) oder sie wurden ungetempert vermessen (Buchstabe **u**). Die Anpassungen sind über den gesamten Messbereich sehr gut, lediglich bei den getemperten Filmen verläuft die anfängliche Sorption steiler als die Anpassung. Die aus den Anpassungen erhältlichen Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff finden sich in Tabelle 5. Substitution mit Alkylgruppen führt demnach zu einer Erhöhung der Diffusionskoeffizienten, wogegen Temperung zu deren Erniedrigung führt.

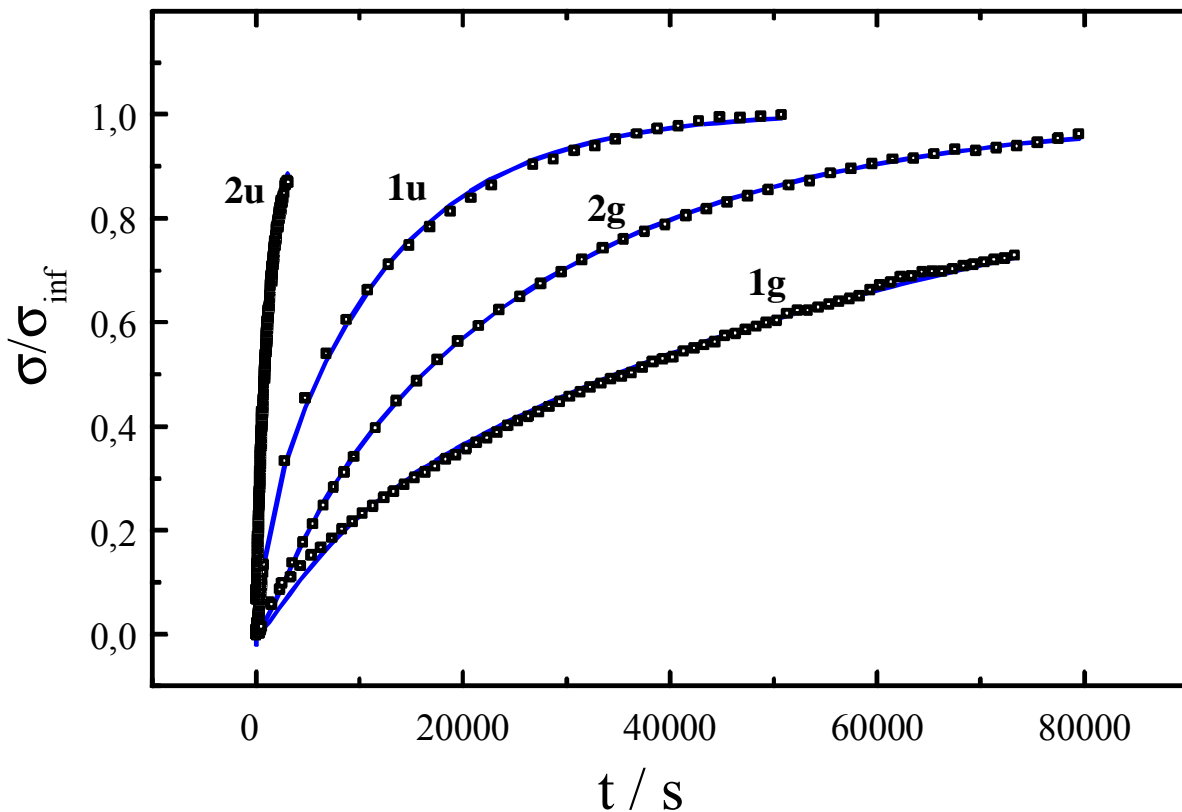


Abb. 42: Normierte Dunkelleitfähigkeit σ/σ_{inf} während O_2 -Sorption ($T=25^\circ C$) für unterschiedlich vorbehandelte Filme von $PcTiOs$ (schwarze Quadrate), zusammen mit Anpassungen nach Gl. (2.60) (blaue Kurven). Im Label bedeutet **u**, dass der Film nicht getempert wurde; **g**-Filme wurden über Nacht bei $T=150^\circ C$ getempert.

Beide Effekte lassen sich durch Änderungen der Morphologie der Filme erklären. Durch Einführung von Alkylgruppen wird die Fernordnung reduziert; es gibt eine größere Anzahl von Korngrenzen, entlang derer die Diffusion erfolgen kann. Umgekehrt führt Temperung zur Vergrößerung von Kristalliten⁶⁷ und zum Ausheilen von Strukturdefekten.

Auf anderem Wege bestimmte Diffusionskoeffizienten sind gewöhnlich um mehrere Zehnerpotenzen höher. Mit der Methode der verzögerten Permeation erhalten Abdou et al.⁷³ bei Poly-alkylthiophenen nach 5 Minuten stationäre Permeation und berechnen daraus $D=1.2 \cdot 10^{-8} cm^2/s$ bei. Die Leitfähigkeitsänderung während Sorption wird aber erst nach 50-100 min. stationär. Die Autoren weisen darauf hin, dass die beiden Experimente verschiedene Kanäle für die Diffusion bestimmen. Während man mit Permeationsexperimenten die Diffusion entlang von Korngrenzen oder anderen

leicht zugänglichen Regionen untersucht, bestimmt die Leitfähigkeitsänderung die Diffusion des Sorbens ins (kristalline) Volumen. Tatsächlich sind die D-Werte der vorliegenden Arbeit in derselben Größenordnung wie diejenigen, die ebenfalls mittels Leitfähigkeitsmessungen- an Einkristallen von PbPc gewonnen wurden.⁷⁴

Substanz	D/cm²s⁻¹
1 u	8,3·10 ⁻¹⁶
1 g	1,5·10 ⁻¹⁶
2 u	6,4·10 ⁻¹⁵
2 g	3,8·10 ⁻¹⁶

Tabelle 5: Diffusionskoeffizienten für die Sorption von Sauerstoff in dünnen Filmen von substituierten Titanylphthalocyaninen nach unterschiedlicher Vorbehandlung. Die Werte wurden gewonnen durch Anpassung von Gl.(2.60) an die Sorptionskurven von Abb. 42.

4.3 Photoleitfähigkeit

Die Erzeugung freier Ladungsträger ist nicht nur durch thermische, sondern auch durch optische Anregung möglich. Bei letzterer handelt es sich um ein *Nichtgleichgewichtsphänomen*, da selektiv die Geschwindigkeit der Ladungsträgerbildung, nicht aber die der *Rekombination* erhöht wird. Das System erreicht so einen *photostationären Zustand*, in dem die Konzentration an freien Ladungsträgern p_{st} wieder konstant, wenn auch verschieden von der im thermischen Gleichgewicht ist.

$$\begin{aligned}\frac{dp}{dt} &= g - k_{ru}p - k_{rb}p^2 \\ p_{st} &= \frac{1 - k_{ru} + \sqrt{k_{ru}^2 + 4k_{rb}g}}{2k_{rb}}\end{aligned}\tag{4.37}$$

Hierbei ist k_{rb} die Ratenkonstante für Rekombination 2. Ordnung und k_{ru} diejenige für Rekombination erster Ordnung wie z.B. an den Elektroden oder durch geminale Prozesse. Die optische Erzeugungsrate wird mit g bezeichnet. Die Photoleitfähigkeit σ_p ist definiert als die *Änderung der Leitfähigkeit durch optisch induzierte Änderung der Dichte an freien Ladungsträgern*:

$$\sigma_p = e\mu\Delta p = e\mu(p_{st}(g) - p_d)\tag{4.38}$$

Hierbei ist p_d die Gleichgewichts-Ladungsträgerdichte im Dunkeln. Da die stationäre Ladungsträgerdichte p_{st} von der Erzeugungsrate g abhängt, machen Angaben der Photoleitfähigkeit nur Sinn mit gleichzeitiger Angabe der Lichtintensität.

In Kap. 4.3.1 wird am Beispiel von substituierten Phthalocyaninen gezeigt, wie Photoleitfähigkeit und Morphologie der Filme miteinander zusammenhängen. Mittels dynamischer Photostrommessungen unter Variation des Sauerstoffpartialdrucks (Kap.4.3.2.1), der Einstrahlwellenlänge und der Lichtintensität (Kap. 4.3.2.2) wird ein für alle hier behandelten konjugierten Systeme gültiger Mechanismus zur photoinduzierten Ladungsträgererzeugung aufgestellt.

4.3.1 Photoleitfähigkeit im stationären Zustand

4.3.1.1 Phthalocyanine

Alle in dieser Arbeit untersuchten Phthalocyanine zeigen Photoleitfähigkeit bei Einstrahlung in die Q-Bande der Filme. Tabelle 6 präsentiert Werte für die stationäre Photoleitfähigkeit unter Vakuum bei 120°C. Diese Parameter wurden gewählt, um die Einstellung des stationären Zustands zu beschleunigen. Die Werte gelten für monochromatische Bestrahlung mit der Lichtleistung $L=1\text{ mW/cm}^2$. Ebenfalls angegeben ist der Filmtyp der untersuchten Proben, wie er sich aus den optischen Messungen ergab. Es ist eine eindeutige Progression der Leitfähigkeit in der Reihenfolge Typ $\alpha < \text{Typ } \beta < \text{Typ } \gamma$ -Filme festzustellen. Bei Angebot von Sauerstoff steigt die Photoleitfähigkeit an für unsubstituierte und alkylsubstituierte Phthalocyanine und lineare Naphthalocyanine; die Photoleitfähigkeit sinkt für fluorierte Phthalocyanine und angulare Naphthalocyanine. Photoleitfähigkeit und Dunkelleitfähigkeit hängen also in gleicher Weise vom Sauerstoffpartialdruck ab.

Substanz	Photoleitfähigkeit	Bestrahlung	Filmtyp
PcTiO (1)	$1 \cdot 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$	710 nm	γ
butyl ₈ PcTiO (2)	$2 \cdot 10^{-11}$	710	γ
(t-butyl) ₄ -2,3-NcTiO (6)	$5 \cdot 10^{-10}$	850	γ
(t-but) ₄ -1,2-NcTiO (8)	$8 \cdot 10^{-11}$	717	β
1,2-NcTiO (7)	$1 \cdot 10^{-11}$	710	β
1,4-(C ₆ H ₁₃) ₈ PcTiO (5b)	$3 \cdot 10^{-12}$	722	α
1,4-(CF ₃ CH ₂ O) ₈ PcTiO (5c)	$5 \cdot 10^{-13}$	690	α
2,3-(CF ₃ CH ₂ O) ₄ PcTiO (5b)	$1 \cdot 10^{-11}$	640	β
(CF ₃) ₄ PcTiO (4a)	$9 \cdot 10^{-12}$	640	β

Tabelle 6: Photoleitfähigkeit von substituierten Pc und Nc bei einer Lichtintensität von $L=1\text{ mW/cm}^2$. Die Einstrahlwellenlänge in nm ist angegeben, ebenso der Filmtyp nach Abb. 30. Die Werte gelten im Vakuum ($p=10^{-3}\text{ mbar}$) nach Ausheizen der Filme bei $T=150^\circ\text{C}$.

Die Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit vom Filmtyp kann durch intermolekulare Wechselwirkung erklärt werden. In Kap. 4.1.2.3 wurde gefunden, dass der intermolekulare Abstand in der Reihenfolge Typ α -Filme - Typ β -Filme - Typ γ -Filme abnimmt. In derselben Reihenfolge nehmen die intermolekularen Wechselwirkungen zu, die die Geschwindigkeit von Energie- und Elektronentransfer bestimmen. Die Geschwindigkeit des Energietransfers ist umgekehrt proportional zur *sechsten Potenz* des intermolekularen Abstands (im Falle von Förster-Transfer, bei typischen Abständen um 3-8 Å ist der Dexter-Mechanismus nicht aktiv, siehe Kap. 2.5.1). Je schneller der Energietransfer, umso höher ist die Dichte an photoinduzierten Ladungsträgern Δp in Gl.(4.38). Die Ladungsträgerbeweglichkeit μ in Gl. (4.38) ist umso höher, je höher die Geschwindigkeit für den Elektronentransfer ist. Die Photoleitfähigkeit muss als Produkt aus μ und Δp also umso größer sein, je stärker die intermolekularen Wechselwirkungen sind. Dies ist im Einklang mit der gemessenen Abhängigkeit von σ_p vom Filmtyp.

4.3.2 Zeitabhängigkeit der Photoleitfähigkeit

4.3.2.1 Zeitabhängigkeit der Photoleitfähigkeit bei Änderung der Sauerstoffkonzentration

4.3.2.1.1 Substituierte Phthalocyanine

In Abb. 43 sind Photo- und Dunkelstrom des Naphthalocyanins **6** bei Angebot von 1 bar Sauerstoff abgebildet. Ohne Bestrahlung ($t=300 - 800$ s) findet man einen langsamen Anstieg des Stroms; dieser Teil der Kurve wurde schon in Abb. 33 gezeigt. Bei $t = 800$ s wird für $\Delta t_{irr} = 40$ s in die Q-Bande des Naphthalocyanins ($\lambda=850$ nm) eingestrahlt. Der Strom fällt nach der Bestrahlung nicht wieder auf den Dunkelstromwert vor der Bestrahlung ab; vielmehr findet man ein Minimum, das mehr als doppelt so hoch liegt wie der Dunkelstromwert vor der Bestrahlung. Nach Durchlaufen des Minimums steigt der Dunkelstrom langsam weiter. Das Experiment lässt sich mehrere Male wiederholen; jedes Mal wird nach Beendigung der Belichtung ein Minimum durchschritten, wonach der Dunkelstrom wieder zu steigen beginnt.

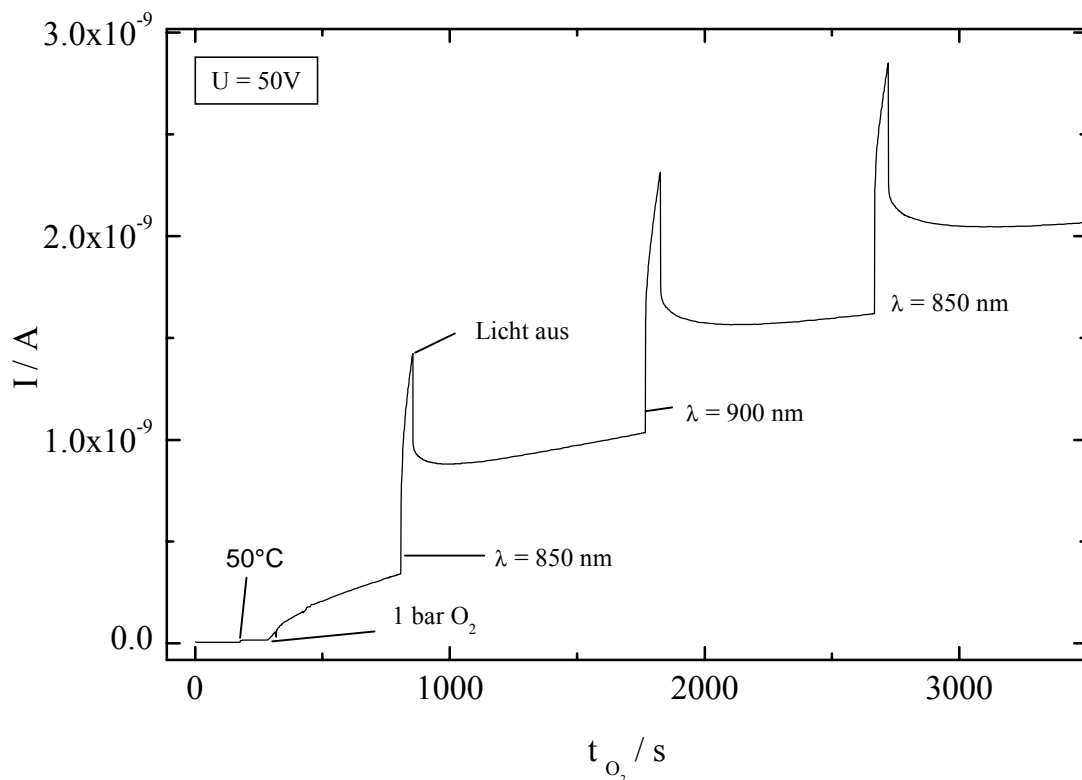


Abb. 43: : Zeitabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit von *p*-Typ-Leitern am Beispiel **6** während Sauerstoffsorption bei $T=50^\circ C$. Die Spitzen kommen durch kurze Beleuchtungsphasen mit Licht der angegebenen Wellenlänge mit einer Intensität von $L=2.8 \text{ mW/cm}^2$ zustande.

Extrapoliert man diese steigende Kurve zurück zum Zeitpunkt des Abschaltens des Lichts, so erhält man die durch Einstrahlung erzielte *bleibende Erhöhung des Dunkelstroms* $\Delta I_{d,irr}$. Aus diesen $\Delta I_{d,irr}$ -Werten ist die Kurve b) in Abb. 44 zusammengesetzt. Sie verläuft deutlich steiler als die Dunkelstromkurve, die mit a) bezeichnet ist. Dies bedeutet:

Bestrahlung von 6 mit langwelligem Licht führt zu einer starken Beschleunigung des Anstiegs des Dunkelstroms bei Angebot von Sauerstoff.

Im Vakuum kann man nach Sorption von Sauerstoff mit kurzwelligem Licht den umgekehrten Effekt beobachten. In Abb. 45 wurde eine Schicht des unsubstituierten Phthalocyanins **1** nach Sauerstoffsorption auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Vakuum gesetzt. Das langsame Absinken des Dunkelstroms

(die obere gestrichelte Linie gibt den etwaigen Verlauf des Dunkelstroms ohne Bestrahlung wieder) ist auf den Ausbau von O_2 im Vakuum zurückzuführen. Bestrahlung mit $\lambda = 360 \text{ nm}$ bei $t=900\text{s}$ führte zu einem kurzzeitigen Anstieg des Stroms, dem aber ein Abfall folgte, der über mehrere Stunden anhielt und sich nach einer Kinetik 2.Ordnung beschreiben lässt. Nach Abschalten des Lichts bei $t=10800\text{s}$ und Abwarten der Einstellung des Gleichgewichts findet man, dass sowohl der Dunkelstrom als auch der Photostrom um 2 Größenordnungen abgefallen sind (vgl. untere und obere gestrichelte Linie in Abb. 45).

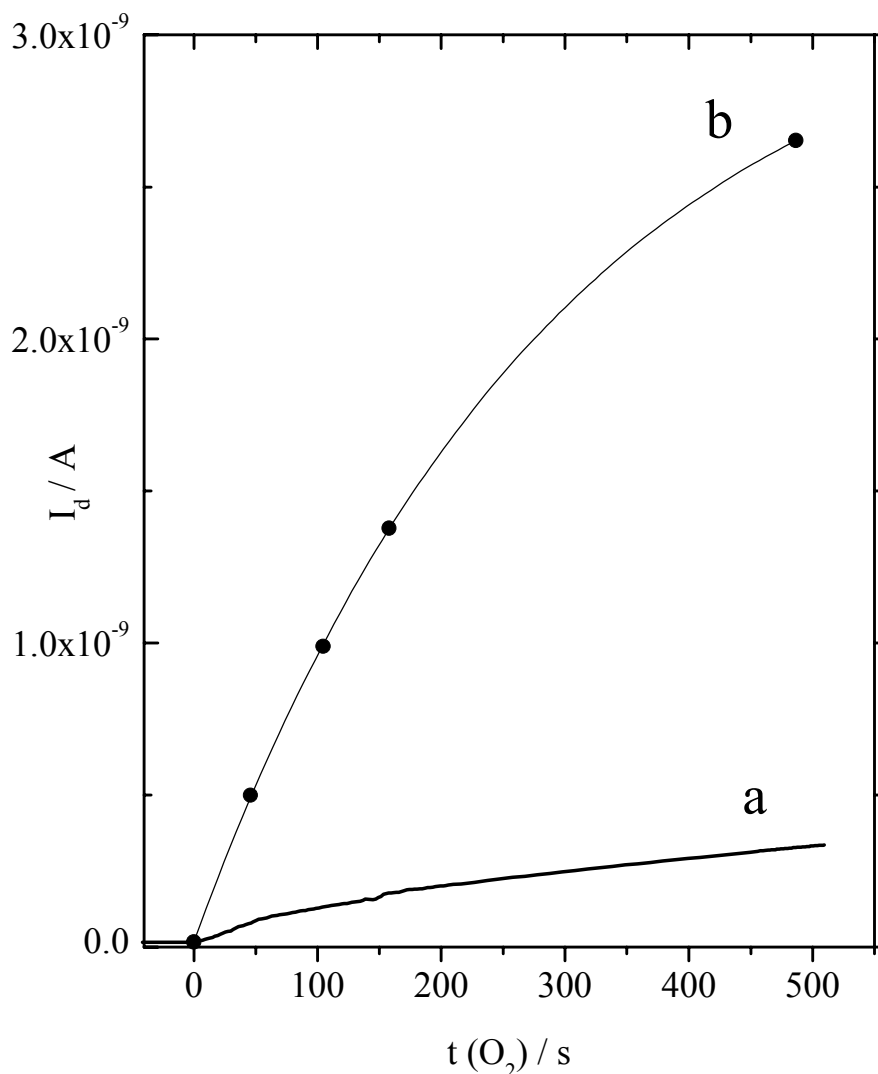


Abb. 44 : Dunkelstrom I_d von p -Typ-Leitern am Beispiel 6 während der Sorption von Sauerstoff. a) reiner Dunkelstrom; b) Dunkelstrom nach Lichtpulsen der Dauer $t_{irr}=60 \text{ s}$.

Dieser Effekt lässt sich nach erneuter Sauerstoffsorption wiederholen; er ist also reversibel und nicht auf einen Abbau des Films zurückzuführen (siehe Kap. 4.4.2). Führt man den Versuch mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge, aber gleicher Intensität durch und trägt den maximalen photoinduzierten Stromabfall, $(-dI/dt)_{\max}$, gegen die Photonenenergie E_{phot} auf, so findet man, dass der Effekt mit der Photonenenergie zunimmt (Abb. 47a).

Bestrahlung von sauerstoffgesättigten Filmen von I mit kurzwelligem Licht im Vakuum führt zu einer starken Beschleunigung der Einstellung des Vakuum-Dunkelstromwerts.

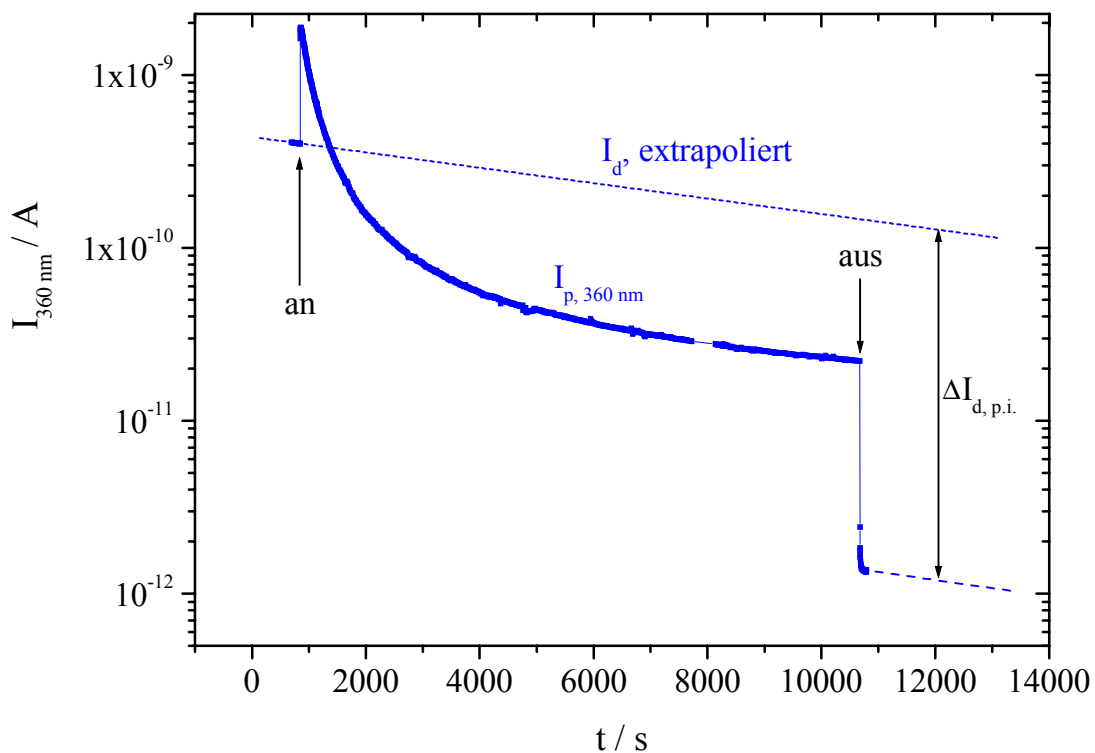


Abb. 45: Photo- und Dunkelstrom von p-Typ-leitenden Phthalocyaninen am Beispiel I nach Sauerstoff-Sorption bei $p(\text{O}_2)=1\text{bar}$. Im Intervall $900\text{s} < t < 10800\text{s}$ (markiert durch die Pfeile „an“ und „aus“) wurde im Vakuum $p(\text{O}_2)=10^{-3}\text{mbar}$ mit Licht der Wellenlänge $\lambda=360\text{nm}$ und Intensität $L=0.2\text{mW/cm}^2$ bestrahlt.

Die bisher untersuchten Verbindungen **6** und **1** sind beide p-Typ-Leiter. Bei der Untersuchung von n-Typ-Leitern (am Beispiel **4b**) zeigt sich keine Beschleunigung des Stromabfalls bei Einstrahlung in die Q-Bande während Sauerstoffangebot; es zeigt sich aber eine starke Beschleunigung des Stromanstiegs bei kurzweiliger Einstrahlung und Evakuieren nach Sauerstoffsorption (Abb. 46). Auch dieser Effekt ist umso stärker, je kürzer die eingestrahlte Wellenlänge, wie eine Auftragung der photoinduzierten Stromzunahme nach 100 s Bestrahlungszeit, $(dI/dt)_{t=100s}$, gegen die Photonenenergie zeigt (Abb. 47b). Eine Auftragung von $(dI/dt)_{\max}$ gegen E_{phot} , wie in Abb. 47a, ist im Falle von n-Typ-Leitern nicht sinnvoll, da der maximale Anstieg unmittelbar nach Einschalten des Lichts erzielt wird, also vor dem Erreichen den quasistationären Zustandes.

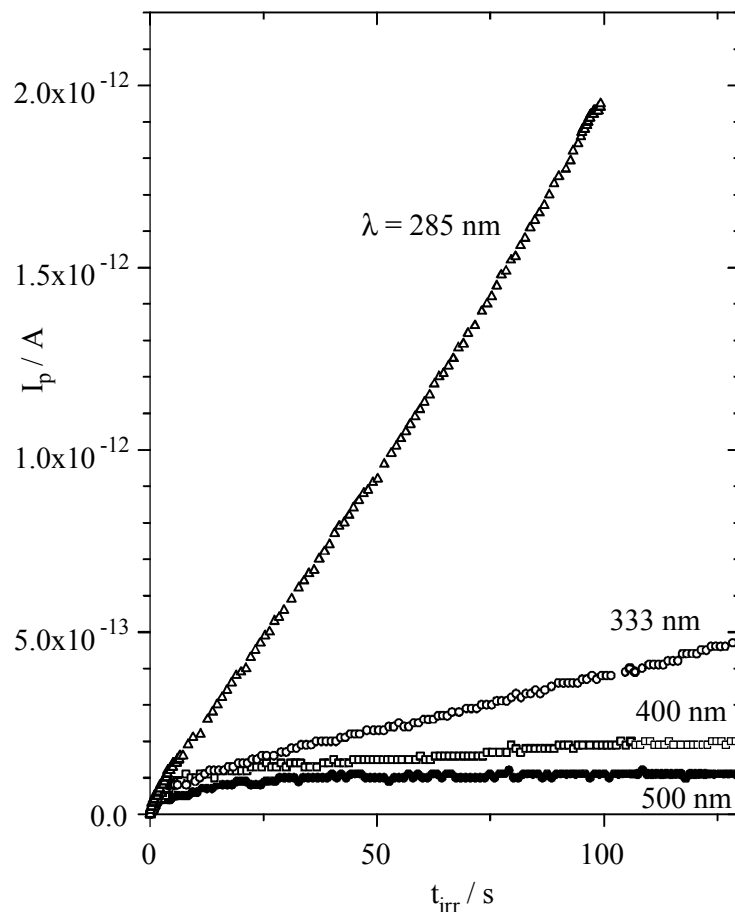
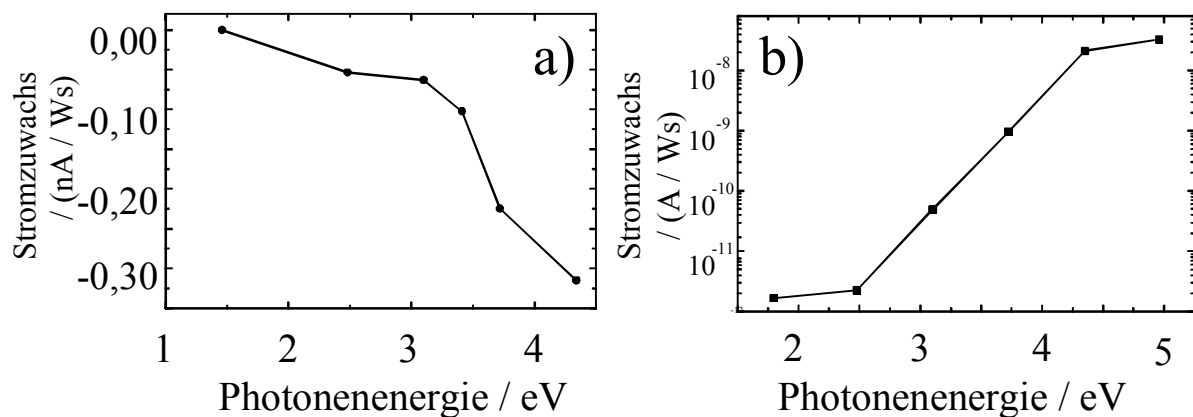


Abb. 46: Photostrom von **4b** nach Sauerstoffsorption unter Bestrahlung mit unterschiedlicher Lichtwellenlänge λ als Funktion der Bestrahlungszeit. Lichtintensität $L=0.2\text{mW}/\text{cm}^2$ bei $\lambda=285\text{ nm}$. Die Messungen wurden im Vakuum bei konstantem Photonenfluss durchgeführt, die Steigungen der Kurven sind in Abb. 47 b) aufgetragen.

Diese Experimente zeigen, dass auch bei n-Typ-Leitern die Bestrahlung auf das System Wirt/Sauerstoff einwirkt, da unabhängig vom Leitfähigkeitstyp die durch Sauerstoffsorption hervorgerufene Änderung der Leitfähigkeit (s. Kap.4.2.1) durch kurzwellige Bestrahlung wieder rückgängig gemacht wird. Man kann also die Ergebnisse unabhängig vom Leitfähigkeitstyp wie folgt zusammenfassen:

Bestrahlung von Titanylphthalocyaninen führt zu einer Beschleunigung der Einstellung der Gleichgewichtsladungsträgerdichte nach einem Wechsel der Sauerstoffkonzentration.



*Abb. 47: : Zunahme/Abnahme des Photostroms während Evakuieren nach Sauerstoffsorption als Funktion der Photonenergie. a) Stromabnahme bei **1**, einem p-Leiter; b) Stromabnahme bei **4b**, einem n-Leiter. Die Werte in Kurve a) sind die maximalen Stromabnahmen in Messungen analog zu Abb. 45 bei verschiedenen Lichtwellenlängen. Die Werte in Kurve b) sind die Steigungen der Messungen aus Abb. 46 zum Zeitpunkt $t=100s$.*

4.3.2.1.2 Oligothiophene

Auch bei **6T** wurde die Änderung der Leitfähigkeit während der Sorption von Sauerstoff untersucht (Abb. 48). Da Oligothiophene im Vergleich zu Phthalocyaninen aber einen wesentlich geringeren Dunkelstrom zeigen, wurde die Temperatur auf $T=120^{\circ}C$ erhöht.

Bei dieser Temperatur verläuft der Dunkelstrom während der ersten 1000 s des Sauerstoffangebots nach einer Wurzelfunktion $I \propto \sqrt{t(O_2)}$ (Kurve **a** in Abb. 48). In Kurve **b** wurde zum Zeitpunkt $t=120 s$ für $\Delta t = 2 s$ mit $\lambda = 400 nm$

eingestrahlt. Der steile Anstieg des Stroms während Bestrahlung ist in dieser Darstellung nicht aufgelöst. Oligothiophene zeigen bei gleicher Lichtintensität viel höhere Photoströme als Phthalocyanine. Dies ist auf die hohe Ladungsträgerausbeute und -beweglichkeit als Folge der H-Aggregation in Oligothiophenen zurückzuführen. Nach dem Abschalten des Lichts durchläuft Kurve **b** ein Minimum wie bei der analogen Messung bei **6** (Abb. 43). Die photoinduzierte Erhöhung des Dunkelstroms ist bei **6T** aber weniger deutlich und von geringerer Beständigkeit als bei **6**. Kurve **b** wird sich für $t > 1000$ s an Kurve **a** anschmiegen.

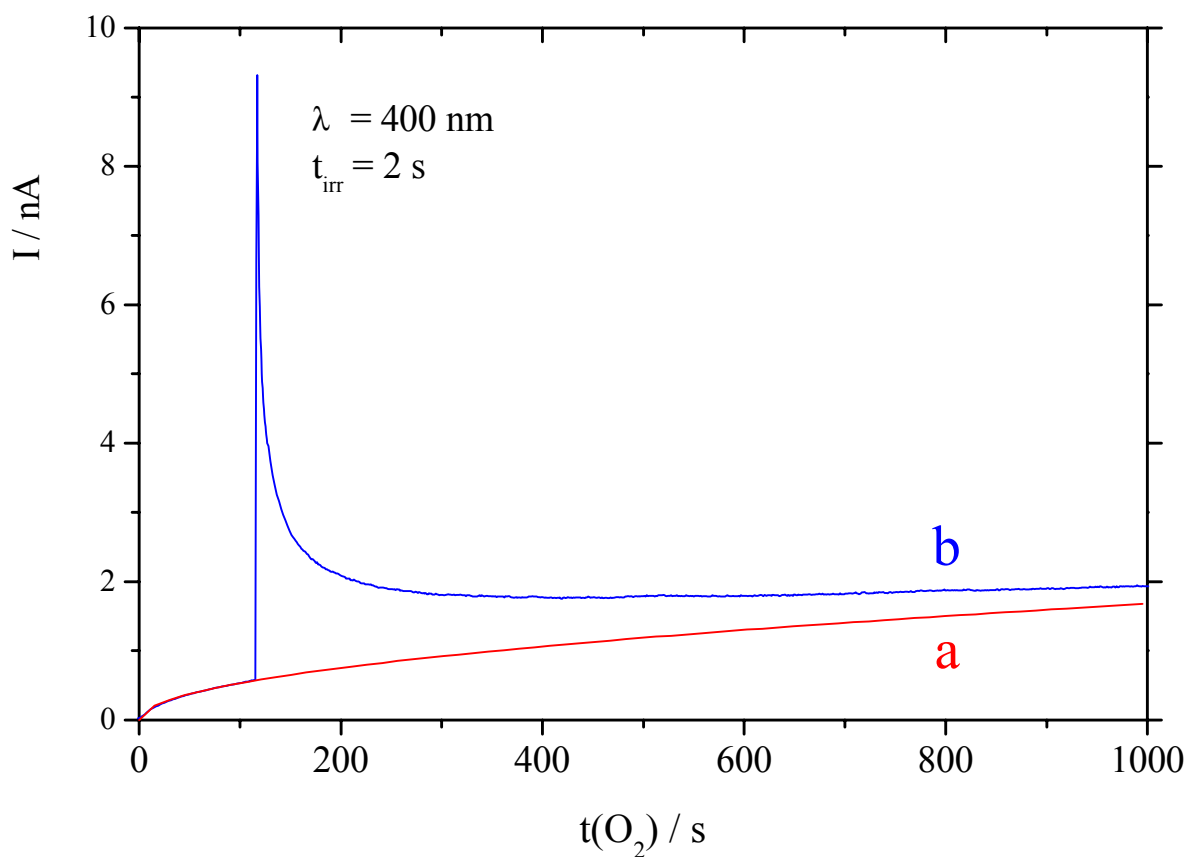


Abb. 48: Zeitabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit von 6T während Sauerstoffexposition ($p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$, $T = 120^\circ \text{C}$). Kurve a): Exposition im Dunkeln; Kurve b): ein kurzer Lichtpuls ($\Delta t_{\text{irr}} = 2 \text{ s}$, $\lambda = 400 \text{ nm}$, $L = 0.2 \text{ mW/cm}^2$, zum Zeitpunkt $t = 120 \text{ s}$) während Sauerstoffexposition.

4.3.2.1.3 Oligo(phenylvinylene)

Oligo(phenylvinylene) (OPV) zeigen auch bei erhöhter Temperatur keinen messbaren Dunkelstrom. Der Nachweis, dass auch OPV-Filme unter Bestrahlung schneller mit einem veränderten Sauerstoffpartialdruck äquilibrieren als im Dunkeln, muss also mit der Photoleitfähigkeit als Sonde geführt werden. Eine Schicht von 3PV wurde während Bestrahlung bei $\lambda=435$ nm (das entspricht der längstwelligen Absorptionsbande) unter 1 bar Sauerstoff gesetzt. Die langsame Aufnahme von Sauerstoff zeigt sich anhand des Anstiegs des Photostroms (Abb. 49).

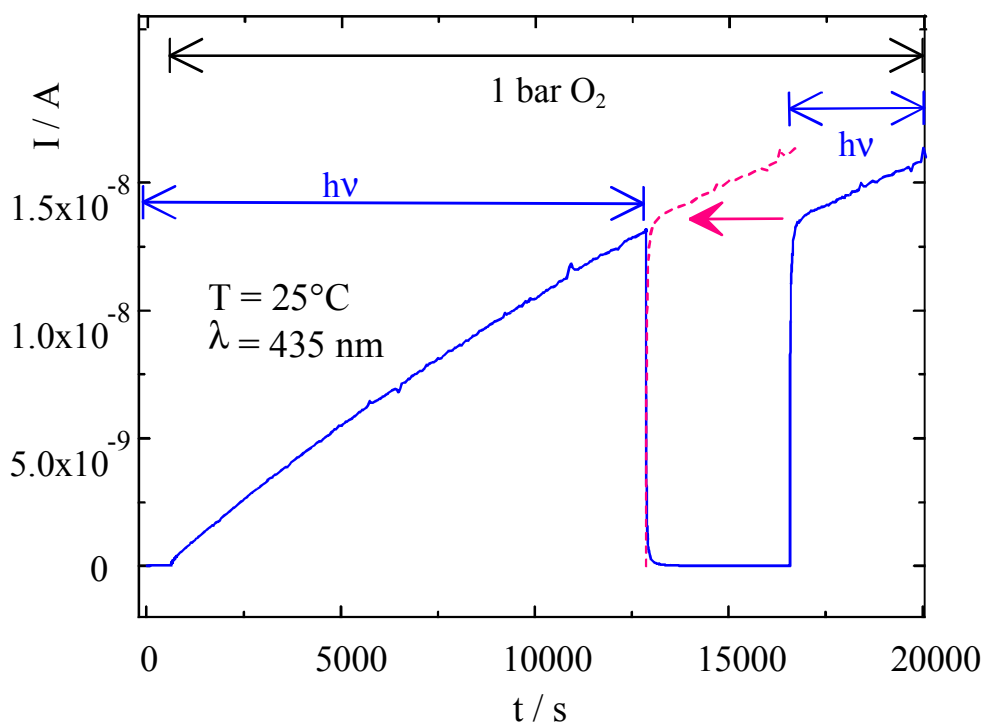


Abb. 49: Photoleitfähigkeit von 3PV während Angebots von Sauerstoff als Funktion der Zeit. Die mit "hv" bezeichneten Doppelpfeile kennzeichnen Bestrahlungsphasen. $L=0.2 \text{ mW/cm}^2$. Die gestrichelte Kurve entspricht der Kurve bei der zweiten Bestrahlung, nur um die Dauer der Bestrahlung nach links verschoben. Dies zeigt, dass die Zunahme des Photostroms während der Dunkelheit eingefroren war.

Schaltet man nach 3 Stunden Bestrahlung das Licht ab, so sinkt der Strom sehr schnell in den fA-Bereich. Bei erneuter Belichtung steigt der Photostrom schnell bis auf den Wert vor dem Abschalten des Lichts. Danach setzt sich der Anstieg des Photostroms mit der gleichen Steigung fort wie vor der Unterbrechung der Bestrahlung. Im Dunkeln war also der Zustand des

Systems trotz Angebots von 1 bar Sauerstoff quasi eingefroren. Beim Evakuieren nach Sauerstoffsorption zeigt sich das umgekehrte Phänomen (Abb. 50): Unter Bestrahlung (Kurve 1) klingt der Photostrom innerhalb von Sekunden um die Hälfte ab. Evakuiert man dagegen im Dunkeln und strahlt nur mit kurzen Pulsen etwas Licht ein ("Probenpulse" der Dauer $\Delta t = 2s$ in Kurve 2), so misst man noch nach einer halben Stunde 40% des ursprünglichen Signals.

In Abb. 50 ist auch die Fluoreszenzlöschung FQ mit

$$FQ = 1 - \frac{\phi_F}{\phi_F^0} \quad (4.39)$$

abgebildet. Dabei ist ϕ_F die von der Sorptionszeit abhängige Fluoreszenzquantenausbeute und ϕ_F^0 diejenige vor der Sorption. Zumindest während der Sauerstoffaufnahme sind Photoleitfähigkeit und Fluoreszenzlöschung direkt proportional.

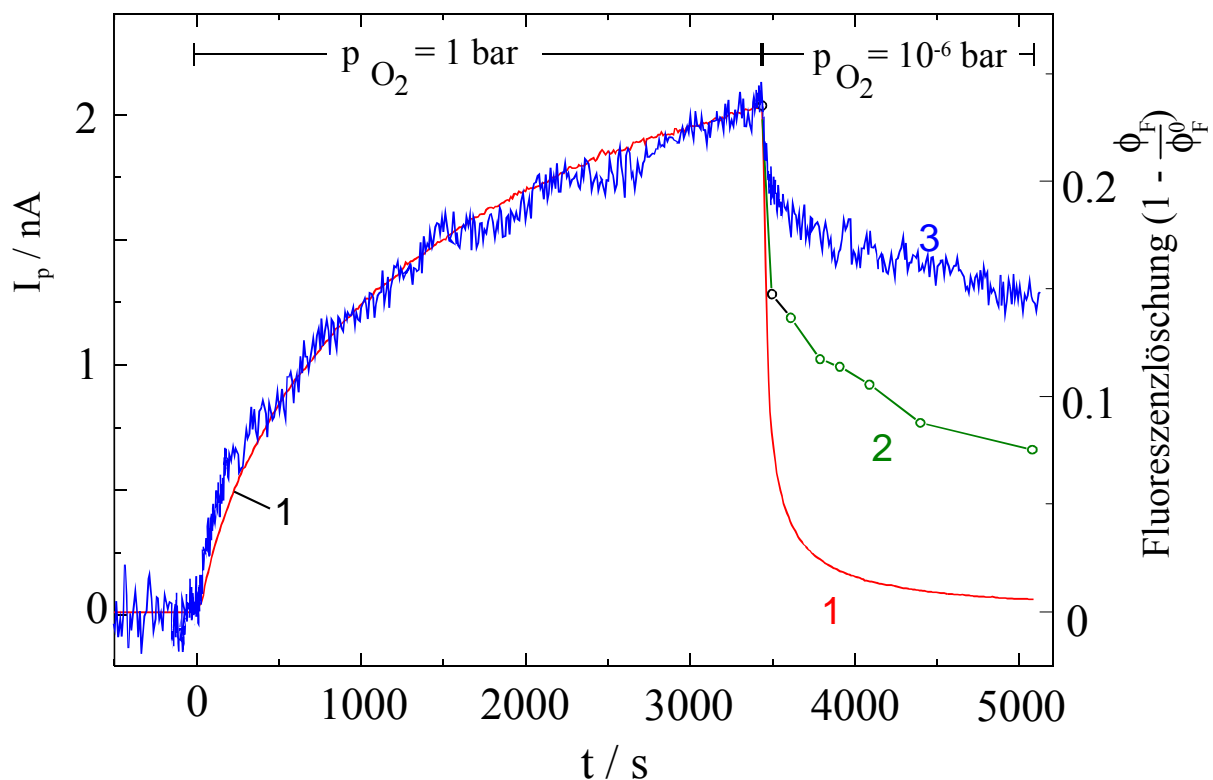


Abb. 50: Photoleitfähigkeit und Fluoreszenzlöschung bei 3PV als Funktion der Expositionszeit mit Sauerstoff des angegebenen Partialdrucks. Kurve 1 ist die Photoleitfähigkeit unter Dauerstrich-Beleuchtung, Kurve 2 die Photoleitfähigkeit unter gepulster Einstrahlung mit $t_{puls} = 2s$, Kurve 3 die Fluoreszenzlöschung. Lichtintensität $L = 0.2 \text{ mW/cm}^2$, $\lambda = 360 \text{ nm}$.

In diesem Kapitel wurde die Sauerstoffkonzentration in der Gasphase variiert und mittels der Photo- und Dunkelströme sowie der Fluoreszenzlöschung die Einstellung des jeweils neuen Gleichgewichts verfolgt. Es zeigte sich, dass unter Bestrahlung die Einstellung des neuen Gleichgewichts stark beschleunigt wird. Dieser Effekt ist bei allen drei Substanzklassen in unterschiedlicher Ausprägung zu beobachten. Bei Oligo(phenylenvinyl)en findet die Einstellung des Gleichgewichts ausschließlich unter Bestrahlung statt, während bei Oligothiophenen und Phthalocyaninen auch im Dunkeln eine langsame Einstellung des Gleichgewichts erfolgt. Bei Phthalocyaninen ist die photoinduzierte Einstellung des Gleichgewichts außerdem abhängig von der Wellenlänge des Lichts. Einstrahlung in die längstwellige Absorptionsbande beschleunigt die Gleichgewichtseinstellung bei Erhöhung der Sauerstoffkonzentration, während Licht kürzerer Wellenlänge die Gleichgewichtseinstellung bei Absenkung der Sauerstoffkonzentration fördert. Weder bei Oligothiophenen noch bei Oligo(phenylenvinyl)en wird eine derartige Abhängigkeit von der Wellenlänge festgestellt.

4.3.2.2 Zeitliche Veränderung der Photoleitfähigkeit bei konstanter Sauerstoffkonzentration

Bei den Untersuchungen im vorliegenden Kapitel wurde die aufgenommene Menge an Sauerstoff konstant gehalten. Dies geschah, indem nach Ausheizen der Schichten im Feinvakuum ($p = 10^{-3} \text{ mbar}$) gemessen wurde; Messungen bei erhöhter Sauerstoffkonzentration wurden im Vakuum bei Raumtemperatur durchgeführt; bei dieser Temperatur ist der Sauerstoffgehalt der Filme bei Diffusionskoeffizienten um $D(O_2) = 10^{-15} - 10^{-17} \text{ cm}^2 / \text{s}$ über die Messdauer als konstant anzusehen. Die An/Abklingkurven wurden erzielt durch Änderung von Intensität und Wellenlänge des eingestrahlt Lichts.

4.3.2.2.1 Oligothiophene

Bei **6T** findet man eine Abhängigkeit der Kinetik des Photostroms von der Einstrahlwellenlänge (Abb. 51). Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 625 nm, also weit vor dem Beginn der Absorption durch den **T6**-Film, führt zu einem schwachen Photostromsignal, das nach etwa 100 s den stationären Zustand

erreicht (Kurve 1). Bestrahlt man nun mit 550 nm (hier beginnt in etwa die **6T**-Absorption), so erhält man trotz gleicher Lichtintensität ein um eine Größenordnung höheres Signal, das auch nach 1000s Bestrahlungszeit noch keinen Sättigungswert erreicht hat (Kurve 2). Strahlt man nach einer etwa halbstündigen Dunkelphase wieder Licht der Wellenlänge $\lambda = 550$ nm ein, so steigt der Strom innerhalb deutlich kürzerer Zeit auf denselben Wert wie vor Unterbrechung der Bestrahlung (Kurve 3). Wiederholt man nun die Bestrahlung mit $\lambda = 625$ nm, so findet man ein fünfmal so hohes Signal wie vor der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 550$ nm (Kurve 4). Dabei beobachtet man wie bei der ersten Bestrahlung mit $\lambda = 625$ nm eine Sättigung nach etwa 100 s.

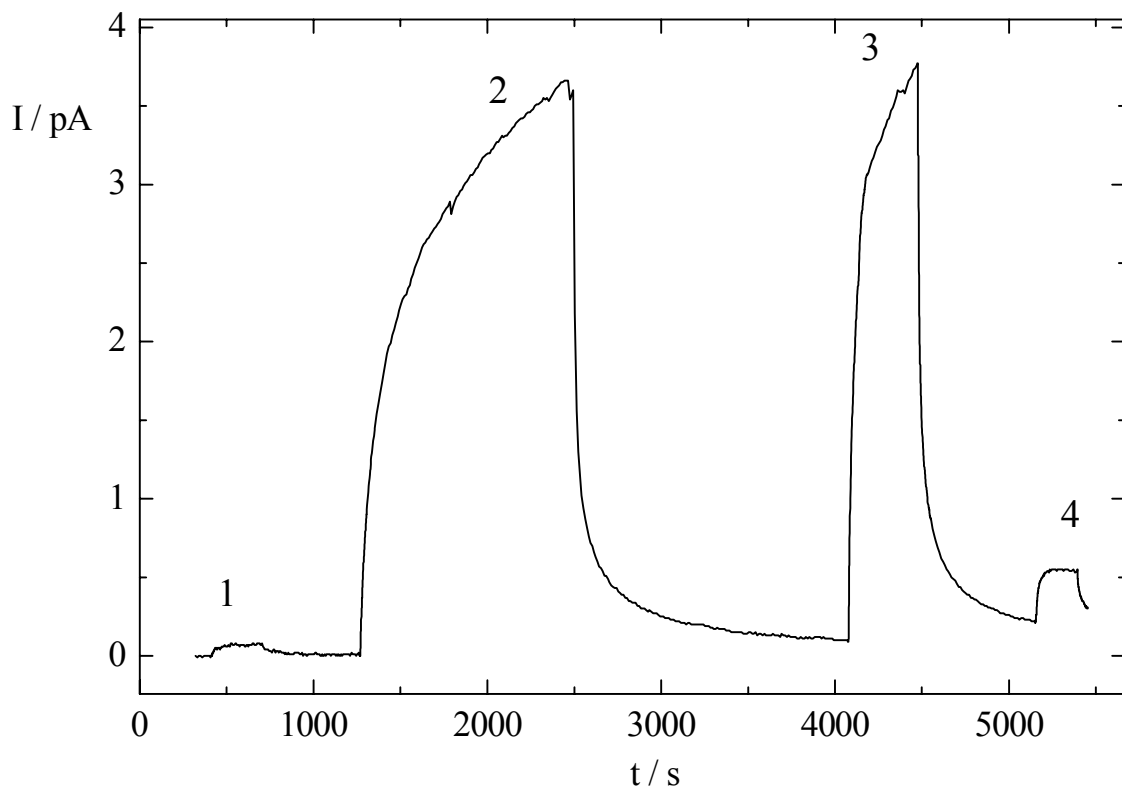


Abb. 51: An- und Abklingkurven der Photoleitfähigkeit für T6 im Vakuum ($p = 10^{-3}$ mbar) bei unterschiedlichen Bestrahlungswellenlängen: 1 und 4 bei $\lambda = 625$ nm, 2 und 3 bei $\lambda = 550$ nm. Lichtintensität in allen 4 Bestrahlungsphasen: $L = 30 \mu\text{W cm}^{-2}$.

Das Photoaktionsspektrum von T6 (Abb. 52) zeigt in logarithmischer Darstellung im Bereich um 14000cm^{-1} eine Schulter. Nach Angebot von Sauerstoff unter Bestrahlung nimmt diese Schulter relativ zum Photostromwert bei $\nu = 20000\text{cm}^{-1}$ um fast eine Größenordnung zu. Zum Vergleich ist auch das Absorptionsspektrum mit abgebildet. Es schmiegt sich im Bereich $\nu = 18000 - 20000\text{cm}^{-1}$ an die Photoaktionsspektren an. Unterhalb von 18000cm^{-1} wird die Empfindlichkeitsgrenze des Spektrometers unterschritten; auch kommt eine unvollständige Reflexionskorrektur der Spektren zum Tragen.

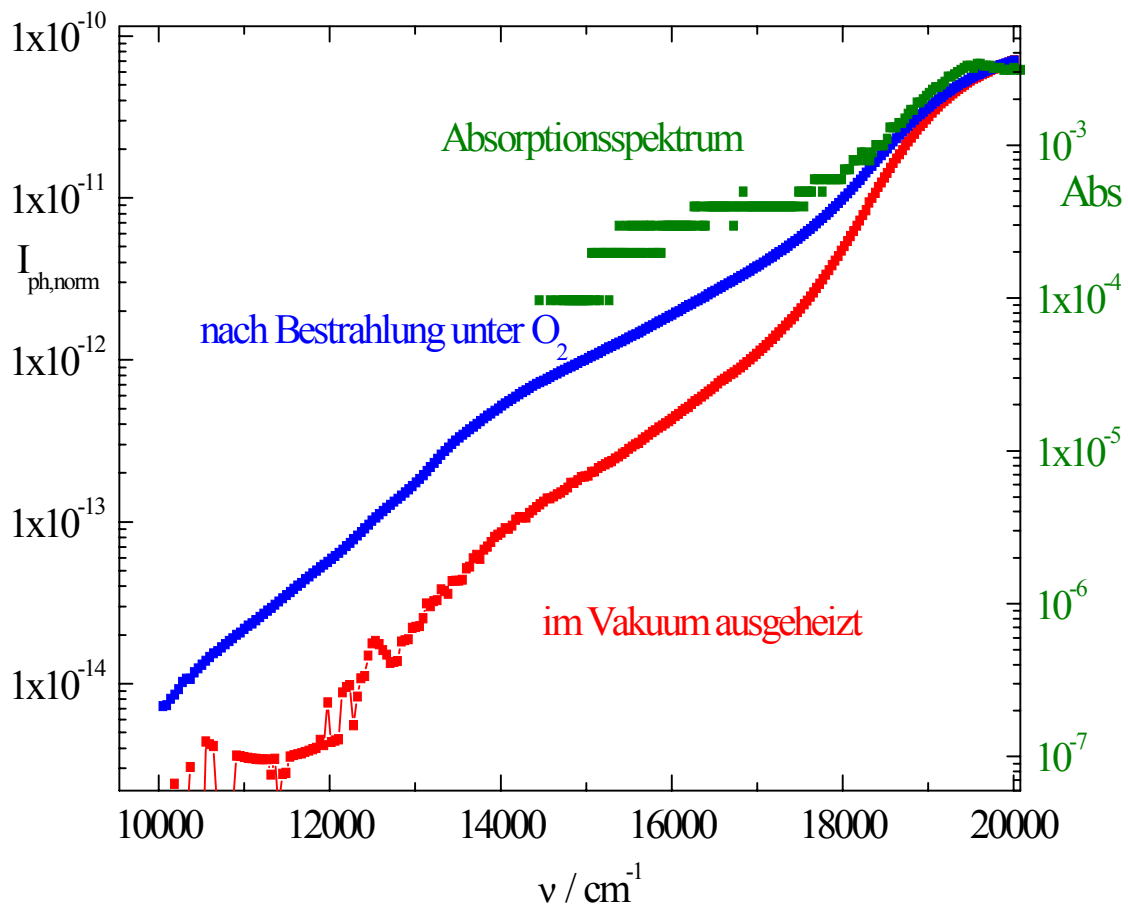


Abb. 52: Photoaktionsspektren von T6-Filmen in der niederenergetischen Umgebung des Ansatzens optischer Absorption. Untere Kurve: nach Ausheizen im Vakuum ($p = 10^{-3}\text{mbar}$); obere Kurve: nach Bestrahlung unter Sauerstoff ($p(\text{O}_2) = 1\text{bar}$). In Oliv ist das Absorptionsspektrum dargestellt.

4.3.2.2 Oligo(phenylvinylene)

Das Photoaktionsspektrum von 4PV zeigt in der langwelligen Flanke im Rahmen der Messgenauigkeit keine Abweichung zwischen Photoaktion und Absorption (Abb. 53). Dies bedeutet, dass die relative Ladungsträger-Quantenausbeute keine Funktion der Wellenlänge ist. Es gibt in diesem Wellenlängenbereich keinen Hinweis auf die Teilnahme einer zweiten absorbierenden Spezies auf die Ladungsträgererzeugung. Dagegen zeigt sich in der Hauptabsorption bei $\nu = 26000 \text{ cm}^{-1}$ eine positive Abweichung der Photoaktion von der Absorption. Aufgrund der Totalabsorption in diesem Gebiet sind jedoch beide Messsignale fehlerbehaftet.

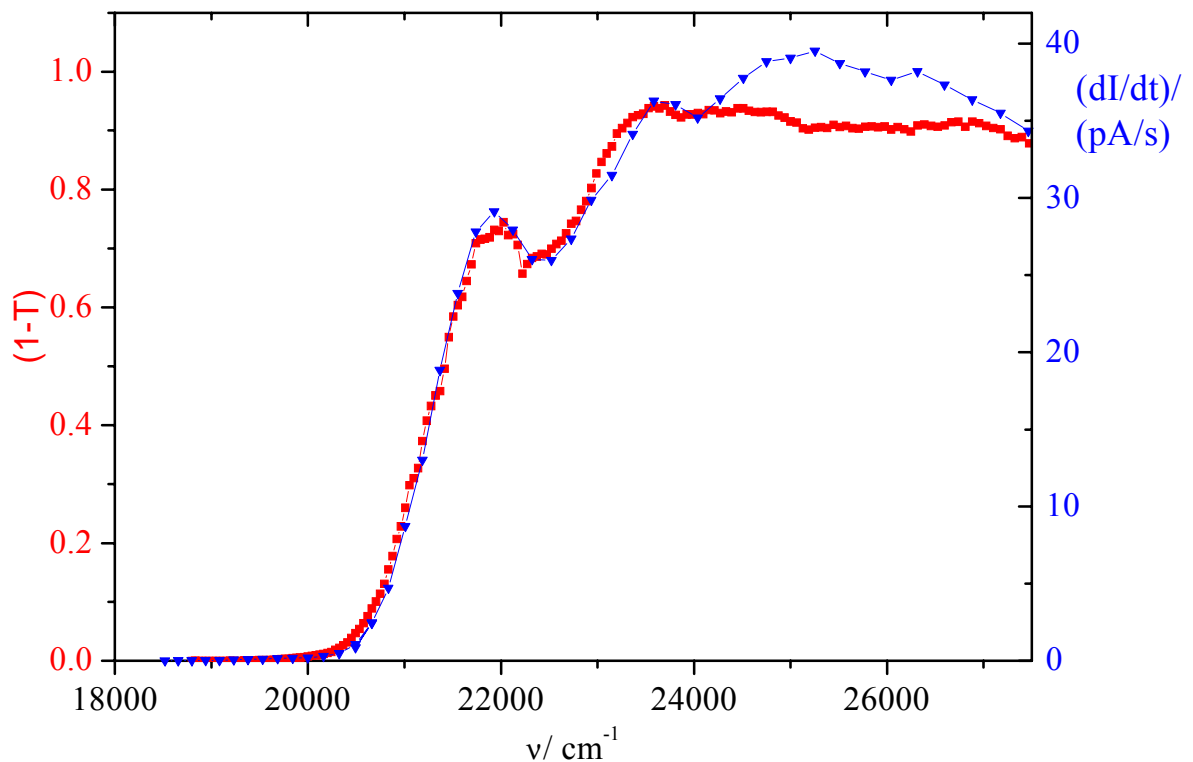


Abb. 53: Photoaktionsspektrum von 4PV (blaue Dreiecke, rechte Skala) und Fluoreszenzanregungsspektrum (entspricht dem $(1-T)$ -Spektrum von 4PV (rote Quadrate, linke Skala).

4.3.2.3 Diskussion

Die Messungen in Kap. 4.3.2.1 während Sorption/Desorption lassen sich nicht mittels eines einzigen Erzeugungs- und Vernichtungsterms freier Ladungsträger erklären. Geht man beispielsweise vom Gleichgewicht Gl.(4.17) aus, so kommt man bei p-Typ-Leitern wegen $p \approx a^-$ auf folgende DGL:

$$\frac{dp}{dt} = g - k_b p^2 \quad (4.40)$$

mit g als dem Erzeugungsterm, k_b als der bimolekularen Ratenkonstanten und p als der Dichte an freien Ladungsträgern. Berücksichtigt man, dass

$$\sigma \propto I \propto p, \quad (4.41)$$

so steht DGL (4.40) im Widerspruch zu den Messergebnissen aus den vorangegangenen Kapiteln. Nach Gl.(4.40) hängt die Änderung der Ladungsträgerdichte und damit der Leitfähigkeit nur vom Erzeugungsterm g und der Ladungsträgerdichte p ab. Dagegen findet man in Abb. 49 und Abb. 51 völlig unterschiedliche Steigungen des Photostroms dI/dt bei gleichem g und p , je nachdem, ob die Schicht zuvor bestrahlt wurde oder nicht. Information über vorhergehende Bestrahlung bleibt in den Filmen für eine gewisse Zeit nach Beendigung der Bestrahlung erhalten, siehe Abb. 43 und Abb. 48. Erst durch hohe Temperaturen oder Einstrahlung von Licht hoher Photonenenergie (Abb. 45-Abb. 47) lässt sich dieses *optische Gedächtnis* wieder löschen.

Das Vorliegen eines optischen Gedächtnisses bei allen drei Verbindungsklassen erfordert die Annahme eines bei Raumtemperatur stabilen Zustandes, der Voraussetzung für die Bildung freier Ladungsträger ist und bevorzugt bei Bestrahlung gebildet wird. Es ist davon auszugehen, dass es sich bei dem stabilen Zustand um einen Grundzustands-CT-Komplex zwischen Sauerstoff und einem konjugierten Molekül, ($M^{\delta+}O_2^{\delta-}$), handelt, der über einen Exciplex, ($M^{\delta+}O_2^{\delta-}$)*, gebildet wird.

In der Literatur herrscht breite Übereinstimmung, dass sauerstoffinduzierte Photoleitfähigkeit durch Bildung eines Exciplexes mit einem konjugierten Molekül verursacht wird.^{1,10} Dieser Exciplex bildet zunächst eine *Falle* für die Anregungsenergie eines wandernden Excitons. Ist die Anregungsenergie eingefangen, so sorgt die hohe bereits vorhandene Polarisation des Exciplexes für einer erleichterte vollständige Ladungstrennung. Der hauptsächliche Effekt besteht aber in einer Erhöhung der Lebensdauer des angeregten Zustands von wenigen 100 ps auf etliche ns. Im selben Maße wird

die Dissoziationswahrscheinlichkeit in freie Ladungsträger erhöht.

Der direkte spektroskopische Nachweis dieses Exciplexes $(M^{\delta+}O_2^{\delta-})^*$ ist bis jetzt nicht gelungen. Gründe sind die zu erwartende geringe Dichte an angeregten Zuständen sowie die verschwindende Lumineszenzausbeute für die Desaktivierung eines solchen Exciplexes. Quantenchemische Rechnungen der Wechselwirkung von Phthalocyaninen und Sauerstoff im angeregten Zustand gibt es aufgrund der Komplexität des Systems noch nicht, dagegen wurden metallzentrierte Pc-NO₂-Addukte in der ZINDO/1-Parametrisierung berechnet.⁷⁵ Die Wechselwirkung zwischen O₂ und Ethen im angeregten Zustand wurde *ab initio* studiert.⁷⁶

Eigene spektroskopische Untersuchungen an Phthalocyaninfilmen der Dicke $d=100$ nm zeigten keine reversible Reaktion auf Sauerstoffzutritt. Immerhin konnte mittels XPS- Untersuchungen gezeigt werden, dass sich der Sauerstoff an den Annulenring anlagert und nicht an das Titan, welches ja koordinativ ungesättigt ist⁸⁷.

Die spektroskopische Signatur eines Grundzustands-CT-Komplexes ist das Auftreten einer neuen Absorptionsbande, die die getrennten Moleküle nicht aufweisen. Abdou et al. konnten diese CT-Absorption an dicken ($d = 6\mu\text{m}$) Polythiophenfilmen bei $\lambda = 630\text{nm}$ zeigen⁷³. Die CT-Stabilisation wird mit $\Delta G^0 = -1.9\text{kJ/mol}$ angegeben, was den CT-Komplex als Stoßkomplex ausweist. Im Unterschied zu Vakuum und Lösung hat ein Exciplex im Film sehr wohl ein Absorptionsspektrum, da die Partner sich im Grundzustand nicht unendlich weit voneinander entfernen können. Da die Filme der vorliegenden Messreihe nur $d = 60\text{nm}$ dick waren und nur $p=1$ bar Sauerstoff angewendet wurde (Abdou: 10 bar), war die Beobachtung von CT-Absorption nicht zu erwarten. Im Photoaktionsspektrum (Abb. 52) sieht man aber sehr deutlich eine Erhöhung der Photoaktion nach Sauerstoffangebot im Wellenlängenbereich der von Abdou gefundenen CT-Absorption. Es sei darauf hingewiesen, dass Photoaktionsspektren von 6T schon von Taliani und Bässler präsentiert wurden; in der von ihnen verwendeten linearen Darstellung ist der CT-Bereich jedoch nicht aufgelöst.⁷⁷

Diese Überlegungen führen auf ein Schema für die photoinduzierte Ladungsträgererzeugung mit Sauerstoff, das mit allen experimentellen Befunden der untersuchten Verbindungsklassen in Einklang steht (Abb. 54).

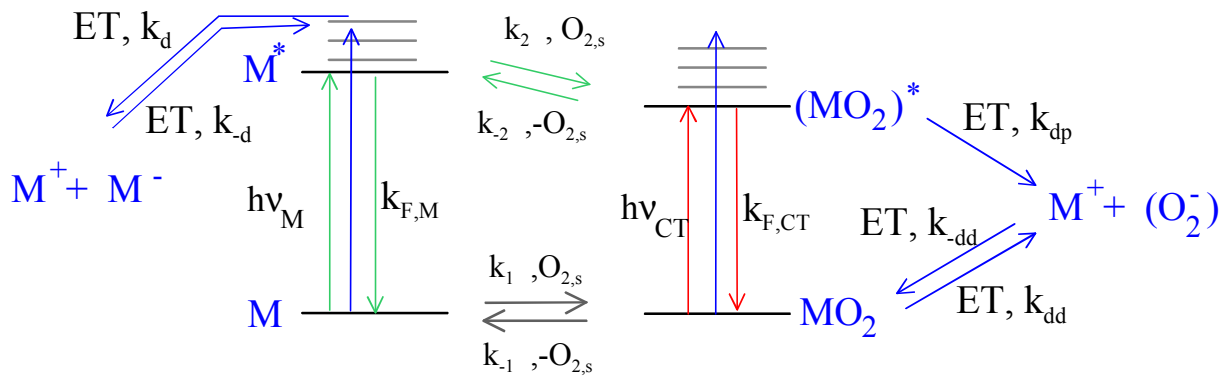


Abb. 54: : Schema für die photoinduzierte Ladungsträgererzeugung in π -konjugierten Filmen unter Mitwirkung eines CT-Komplexes mit Sauerstoff, MO_2

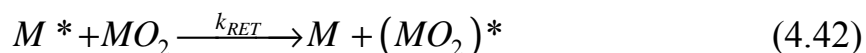
Der erste Schritt besteht in der Sorption von molekularem Sauerstoff aus der Gasphase unter Bildung eines schwach gebundenen Komplexes, der hier als $O_{2,s}$ formuliert ist. Der zweite Schritt ist die *Komplexierung* unter Bildung eines CT-Komplexes MO_2 mit der Ratenkonstanten k_1 . Damit die notwendige Ladungsübertragung erzielt werden kann, ist eine bestimmte Geometrie des Stoßkomplexes aus M und O_2 notwendig. Diese Geometrie ist entweder nur an bestimmten Positionen des Festkörpers möglich (Gitterdefekte, Korngrenzen), oder nur durch Verzerrung eines der Moleküle des Gitters (Kap.2.4.1). Daher benötigen Komplexierung und Dekomplexierung (Ratenkonstante k_{-1}) eine gewisse Aktivierungsenergie; sie verlaufen langsam bei niedrigen Temperaturen. Gleichzeitiges Vorliegen von schwach und stärker gebundenem Sauerstoff ist in der Literatur bekannt.^{78,79}

Eine wesentliche Beschleunigung der Komplexierung erfolgt über den angeregten Zustand M^* . Dieser wandert durch Resonanz-Energieübertragung durch den Festkörper. Trifft er auf sorbierten Sauerstoff ($O_{2,s}$), so kommt es mit der Ratenkonstante k_2 zur Bildung eines Exciplexes $(M^{\delta+}O_2^{\delta-})^*$. Die Exciplexbildung ist als nur schwach aktiviert anzusehen. Der Exciplex kann intramolekular desaktivieren mit der Ratenkonstanten $k_{F,CT}$. Das Ergebnis dieser intramolekularen Desaktivierung ist der Grundzustands-CT-Komplex MO_2 .

Der Grundzustands-CT-Komplex MO_2 bildet mit der Ratenkonstanten k_{dd} positive bewegliche Ladungen, die mit der Ratenkonstanten k_{-dd} wieder rekombinieren können. Diese beiden Prozesse beschreiben die Dunkelleitfähigkeit unter Beteiligung von Sauerstoff. Die Tatsache, dass

Oligo(phenylenvinyl)en keinen messbaren Dunkelstrom zeigen, ist sowohl thermodynamisch (Quotient k_{-dd}/k_{dd} besonders groß, da HOMO von Oligo(phenylenvinyl)en besonders tief liegt) als auch kinetisch (Aktivierungsenergie von k_{dd} besonders hoch) begründet.

Der Exciplex kann mit der Ratenkonstanten k_{dp} in ein Ionenpaar dissoziieren, wobei eine positive bewegliche Ladung entsteht. Dieser Prozess beschreibt die Photoleitfähigkeit organischer Verbindungen unter Beteiligung von Sauerstoff. Dabei kann der Exciplex auf zweierlei Arten populiert werden: zum Einen durch direkte Einstrahlung in die CT-Bande, zum Anderen durch Resonanz-Energieübertragung mit der Rate k_{RET} von einem angeregten Molekül M^* auf den CT-Komplex:



Auch die *Dekomplexierung* (Überführung eines CT-Komplexes MO_2) in einen schwach gebundenen Komplex $M^+ O_{2,s}$) verläuft leichter über den Exciplex (Rate k_{-2}) als direkt aus dem Grundzustands-CT-Komplex (Rate k_{-1}).

Die *intrinsische* Ladungsträgererzeugung mit der Ratenkonstanten k_d kommt vor allem im Vakuum sehr kurze Zeit ($\Delta t = 100 \text{ fs}$) nach Ende des Pulses zum Tragen.⁸⁰ Bei den in dieser Arbeit verwendeten Sauerstoffpartialdrucken und Zeitbasen ist sie dagegen untergeordnet. Bei Gültigkeit des Mechanismus in Abb. 54 sind also sowohl Photo- als auch Dunkelleitfähigkeit eine Funktion der Konzentration c_{CT} an Grundzustands-CT-Komplexen. Damit können sich alle Experimente aus den beiden vorangegangenen Kapiteln auf Veränderungen von c_{CT} zurückführen lassen:

In Abb. 43 führt Sauerstoffaufnahme bei **6** zu einer Zunahme von c_{CT} , erkennbar am Anstieg des Dunkelstroms. Diese Zunahme verstärkt sich durch Bestrahlung bei $\lambda = 850 - 900 \text{ nm}$. Auch bei **6T** bei $T = 120^\circ\text{C}$ ist c_{CT} größer, wenn während des Sauerstoffangebots bestrahlt wird (vgl. Kurve **a** und **b** in Abb. 48). Die schnelle Sättigung des Photostroms in den Kurven **1** und **4** in Abb. 51 ist auf direkte Anregung von MO_2 durch Einstrahlung in die CT-Bande zu erklären. Da es bei dieser Wellenlänge nicht zu $M \rightarrow M^*$ -Energieübertragung kommen kann, sind nur die bereits vorhandenen CT-Komplexe anregbar. Dagegen werden bei Anregung von M und nachfolgender Wanderung der Anregungszustände M^* über den Exciplex $(MO_2)^*$ weitere CT-Komplexe MO_2 gebildet (Kurve **2**). Der schnelle Anstieg des Photostroms in Kurve **3** ist auf die in Kurve **2** erfolgte Erhöhung von c_{CT} zurückzuführen. Der Vergleich von

Kurve **4** mit Kurve **1** zeigt direkt die während Bestrahlung (Kurven **2** und **3**) erfolgte Zunahme von c_{CT} . Im Photoaktionsspektrum macht sich die Zunahme von c_{CT} während Sauerstoffangebot durch eine Zunahme der Photoaktion außerhalb der eigentlichen Absorption bemerkbar (Abb. 52). Nach einer Abschätzung von Abdou nach der Methode von Rehm und Weller ergibt sich für die CT-Bande zwischen Polythiophen und O_2 : $\Delta E_{CT} \approx 14700 - 16300 \text{ cm}^{-1}$, also längerwellig als das Absorptionsspektrum langkettiger Oligothiophene.

Das langsame Ansteigen des Photostroms bei **3PV** in Abb. 49 verweist auf eine langsame, photoinduzierte Zunahme von c_{CT} . Da I bei Unterbrechung der Bestrahlung auf Null sinkt, ist bei **3PV** die Erzeugung freier Ladungsträger über MO_2 im Grundzustand nicht nachweisbar; entweder ist k_{dd} zu klein, oder k_{dd} zu groß. Dass bei erneuter Bestrahlung sich das langsame Ansteigen genau mit dem Wert fortsetzt, bei dem die Bestrahlung unterbrochen wurde, zeigt, dass im Falle von **3PV** die Komplexierung im Dunkeln über k_l unmessbar klein ist.

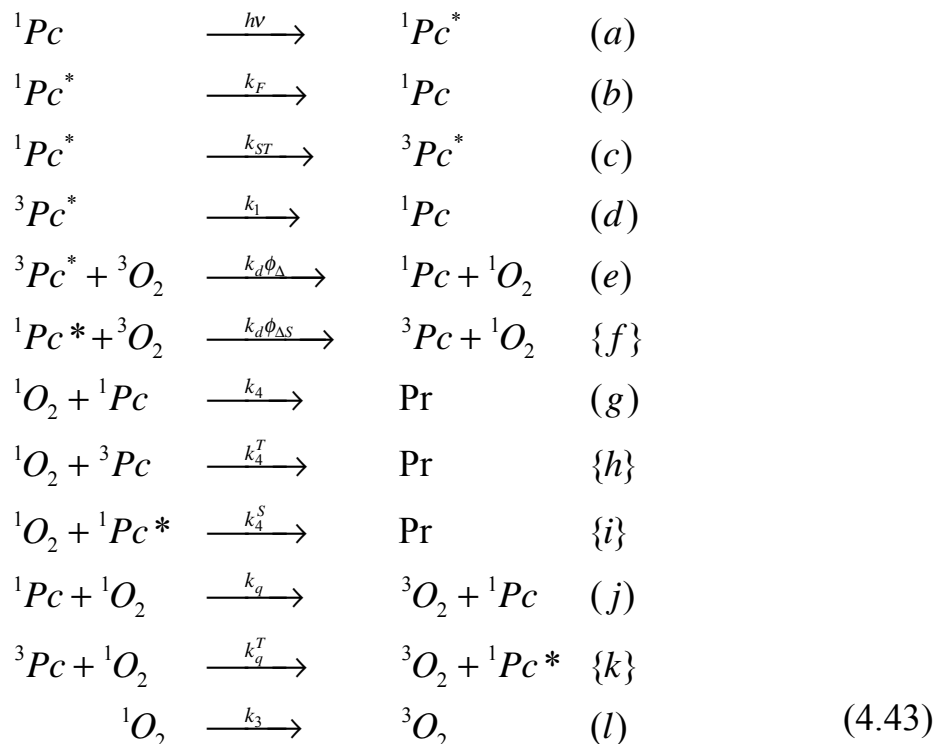
In Abb. 45, Abb. 46 und Abb. 50 findet photoinduzierte Dekomplexierung von MO_2 statt. In Abb. 45 (p-leitendes Phthalocyanin) erkennt man dies am Abfall des Dunkelstroms nach der Bestrahlung, in Abb. 46 (n-leitendes Phthalocyanin) am Anstieg des Photostroms und bei Abb. 50 am steileren Abfall des Photostroms bei Dauerbestrahlung verglichen mit gepulster Bestrahlung (vgl. Kurve **1** mit Kurve **2**). Ein kleiner Teil der CT-Komplexe verschwindet durch Photoreaktion, doch spricht die Reversibilität der gezeigten Messungen dafür, dass der größte Teil der CT-Komplexe bei kurzweiliger Bestrahlung in schwach gebundene Komplexe $O_{2,s}$ überführt wird. Dafür sind zweierlei Mechanismen denkbar. Es könnte eine direkte Anregung des CT-Komplexes in einen dissoziativen Zustand erfolgen ($h\nu_{CT}$, blauer Pfeil in Abb. 54). Diese direkte Anregung stünde in Konkurrenz mit mobilen Excitonen, die aufgrund der hohen Absorption der Moleküle im Kurzweiligen in hoher Dichte entstehen, durch innere Konversion ihre Überschussenergie verlieren und CT-Zustände bilden. Andererseits könnte gerade diese innere Konversion durch Auslösen einer Phononenwelle zu einer phononenunterstützten Dekomplexierung führen; für diesen letzteren Mechanismus spricht, dass die Geschwindigkeit der Dekomplexierung eine monotone Funktion der Photonenenergie ist (Abb. 47). Prozesse, die an einen spezifischen Übergang gekoppelt sind (den postulierten dissoziativen CT-Übergang), sollten diesen Übergang im *Aktionsspektrum* abbilden, d.h., ein Maximum durchlaufen. Dies ist jedoch nicht der Fall.

In diesem Kapitel wurde mittels zeitabhängiger Photoleitfähigkeitsmessungen gezeigt, dass die photoinduzierte Ladungsträgererzeugung mit Sauerstoff bei allen drei Verbindungsklassen über einen stabilen Grundzustands-CT-Komplex MO_2 als Intermediat erfolgt. Die Komplexbildung erfolgt im Dunkeln, aber mit wesentlich höherer Rate unter Bestrahlung, wobei die Bildung von MO_2 über den Exciplex $(MO_2)^$ verläuft. Die Ladungsträgererzeugung im Dunkeln geht von MO_2 , diejenige unter Bestrahlung von $(MO_2)^*$ aus. Die Dekomplexierung kann thermisch oder durch Einstrahlung von Licht erfolgen. Bei Phthalocyaninen nimmt der Bestrahlungseffekt zu mit steigender Photonenenergie. Es wird phononenunterstützte Dekomplexierung nach innerer Konversion hoch angeregter Zustände als Mechanismus vorgeschlagen.*

4.4 Photochemie von substituierten Titanylphthalocyaninen

4.4.1 Photochemie von substituierten Titanylphthalocyaninen in Lösung

Phthalocyanine (Pc) werden in sauerstoffhaltiger Lösung durch Licht infolge sensibilisierter Bildung von Singulett-Sauerstoff zersetzt. Der in der Literatur postulierte Reaktionsmechanismus ist in Schema (4.43) skizziert⁸¹.



Schema (4.45): Reaktionsschema für die Photoreaktion von Phthalocyaninen mit Sauerstoff. Auf die einzelnen Teilreaktionen wird im Text anhand des eingeklammerten Index Bezug genommen. Index in runden Klammern: Einzelprozess spielt beim vorliegenden System eine Rolle; Index in geschweiften Klammern: Einzelprozess spielt beim vorliegenden System keine Rolle.

Pc-Moleküle werden durch Bestrahlung in den Singulettzustand angeregt (a). Die Desaktivierung in den Grundzustand erfolgt durch Fluoreszenz oder nicht-strahlend mit der Ratenkonstanten k_F (b). Durch *Intersystem Crossing* mit der Rate k_{ST} wird der Triplettzustand bevölkert (c). Die Desaktivierung des Triplettzustandes erfolgt über Phosphoreszenz oder nichtstrahlend mit der Ratenkonstanten k_I (d). Die Triplett-Ausbeute ϕ_{isc} ist definiert als

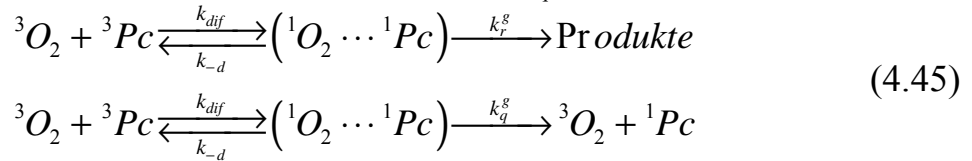
$$\phi_{ISC} \equiv \frac{k_{ST}}{k_{ST} + k_F}. \quad (4.44)$$

Der reaktive Singulett-Sauerstoff kann sich prinzipiell auf zwei Wegen bilden: entweder durch Reaktion des Triplett-Pc mit Triplett-Sauerstoff unter Übergang des Pc in den Grundzustand (e) oder durch Reaktion des angeregten Singulett-Pc unter Übergang des Pc in den Triplettzustand (f). Jedoch reicht bei Phthalocyaninen nur für den Weg (e) die Anregungsenergie zur Bildung des Singulett-Sauerstoffs aus, der um $\Delta E = 7920 \text{ cm}^{-1}$ höher liegt als der Triplett-Sauerstoff. Typische Triplettenergien von Phthalocyaninen sind $\Delta E_T \approx 9300 \text{ cm}^{-1}$.¹⁰ Das Abklingen von $^1Pc^*$ in 3Pc stellt aber nur $\Delta E \approx 5300 \text{ cm}^{-1}$ zur Verfügung, so dass Weg (f) ausgeschlossen ist.

Der gebildete Singulett-Sauerstoff kann nun mit einem Phthalocyaninmolekül unter Bildung eines Oxidationsprodukts *Pr* reagieren. Das Pc befindet sich entweder im Grundzustand (g) oder im ersten Triplettzustand (h) oder im ersten angeregten Singulettzustand (i). Es lässt sich jedoch leicht zeigen, dass beim vorliegenden Experiment nur Weg (g) eine Rolle spielt: Bei einer Lichtintensität von $L \approx 0.5 \text{ mW/cm}^2$ befindet sich etwa eines von 10^8 Pc-Molekülen im angeregten Singulettzustand. Damit Weg (i) einen signifikanten Beitrag zur Photoreaktion liefern kann, muss für die Ratenkonstante k_4^S gelten $k_4^S/k_4 > 10^7$. Gegen einen solch drastischen Unterschied zwischen den beiden Ratenkonstanten sprechen aber gemessene Quantenausbeuten um $\phi_A = 10^{-3}$. Der stationäre Molenbruch an Pc-Molekülen im Triplettzustand lässt sich aufgrund der Singulett-Sauerstoffproduktion über Weg (c) nicht so einfach angeben, doch gilt für hohe Sauerstoffkonzentrationen $[^3Pc]/[^1Pc] < 10^{-5}$. Auch die Ratenkonstante k_4^T würde die diffusionskontrollierte Grenze deutlich übersteigen.

Es gibt außer der Photoreaktion noch weitere Pfade, die zum Verlust von Singulett-Sauerstoff führen. Die Prozesse erster Ordnung sind dabei in (1) zusammengefasst und werden dominiert von der Löschung durch das Lösemittel. Für Toluol findet man $k_3 = 3,4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Die physikalische Löschung von Singulett-Sauerstoff an Phthalocyaninen ist ein bimolekularer Prozess. Das Phthalocyanin kann sich entweder im Grundzustand (j) oder im Triplettzustand befinden (k). Wie bei der Photoreaktion, wird auch bei der physikalischen Löschung die Beteiligung von 3Pc als untergeordnet betrachtet.

Für verschwindende Konzentrationen an Pc im Grundzustand muss zusätzlich die paarweise geminale Reaktion (Ratenkonstante k_r^g) sowie die geminale physikalische Löschung (Ratenkonstante k_q^g) berücksichtigt werden:



Dabei ist k_{diff} die Ratenkonstante für die Bildung des geminalen Paares (${}^1O_2 \cdots {}^1Pc$) aus Singulett-Sauerstoff und *genau demjenigen* Pc-Molekül, das das Singulett-Sauerstoff-Molekül erzeugt hat. Der Parameter k_{-d} ist die Ratenkonstante für die "Paartrennung", also die reziproke Zeit, nach der der Kontakt mit einem anderen Pc-Molekül oder die Löschung durch das Lösungsmittel wahrscheinlicher ist als Löschung / Reaktion der Moleküle des ursprünglichen Paares. Die Besonderheit bei geminalen bimolekularen Prozessen ist, dass sie nach einer Kinetik erster Ordnung verlaufen.

Nachdem alle in Frage kommenden Einzelprozesse für das vorliegende Experiment kritisch gewürdigt wurden, kann das DGLS aufgestellt werden. Dabei werden diejenigen Prozesse ignoriert, denen nur eine untergeordnete Rolle beigemessen wurde (geschweifte Klammern in Schema(4.43)). Auch geminale Prozesse werden der Einfachheit halber erst über ihre Quantenausbeuten eingeführt. Damit erhält man folgendes DGLS:

$$\begin{aligned} \frac{d[{}^1Pc^*]}{dt} &= I_{abs} - (k_{ST} + k_F)[{}^1Pc^*] \\ \frac{d[{}^3Pc^*]}{dt} &= k_{ST}[{}^1Pc^*] - k_1[{}^3Pc^*] - k_d\phi_\Delta[{}^3Pc^*][{}^3O_2] \\ \frac{d[{}^1O_2]}{dt} &= k_d\phi_\Delta[{}^3Pc^*][{}^3O_2] - k_3[{}^1O_2] - (k_4 + k_q)[{}^1O_2][{}^1Pc] \\ \frac{d[{}^1Pc]}{dt} &= -k_4[{}^1O_2][{}^1Pc] + k_1[{}^3Pc^*] + k_F[{}^1Pc^*] \end{aligned} \quad (4.46)$$

Die angeregten Zustände von Phthalocyanin, 3Pc und ${}^1Pc^*$, sowie der Singulett-Sauerstoff sind als reaktive Zwischenprodukte zu betrachten, auf die man Bodenstein anwenden kann. Man erhält für die stationären Konzentrationen:

$$[{}^1Pc^*]_{st} = \frac{I_{abs}}{k_{ST} + k_F} \quad (4.47)$$

$$\begin{aligned} [{}^3Pc]_{st} &= \frac{I_{abs}\phi_{ISC}}{k_1 + k_d\phi_{\Delta}[{}^3O_2]} \\ [{}^1O_2]_{st} &= \frac{k_d\phi_{\Delta}[{}^3Pc][{}^3O_2]}{k_3 + (k_4 + k_q)[Pc]} \end{aligned} \quad (4.48)$$

Einsetzen von (4.48) und (4.47) in (4.46) gibt für den zeitlichen Umsatz an Phthalocyanin:

$$\frac{d[Pc]}{dt} = -\frac{[Pc]}{\frac{k_3}{k_4} + \left(1 + \frac{k_q}{k_4}\right)[Pc]} \cdot \frac{\phi_{\Delta}k_d[{}^3O_2]}{k_1 + \phi_{\Delta}k_d[{}^3O_2]} \cdot I_{abs}\phi_{ISC} \quad (4.49)$$

Die wahre differentielle Quantenausbeute φ_{Pc} in der Definition von Mauser⁸² ist der Quotient aus der zeitlichen Änderung der Phthalocyaninkonzentration, \dot{c}_{Pc} , und der in derselben Zeit absorbierten Lichtmenge I_{abs} :

$$\varphi_{Pc} \equiv \frac{\dot{c}_{Pc}}{I_{abs}} \quad (4.50)$$

An dieser Stelle ist es nun sinnvoll, die geminalen Prozesse einzuführen. Die wahre differentielle Quantenausbeute ϕ_{Pc} ist die Summe aus der Quantenausbeute ϕ_{Pc}^H , in der nur die nicht-geminalen Prozesse, und der Quantenausbeute ϕ_{Pc}^g , in der ausschließlich geminale Prozesse berücksichtigt sind.

$$\varphi_{Pc} = \varphi_{Pc}^h + \varphi_{Pc}^g \quad (4.51)$$

Aus Schema (4.45) geht hervor, dass für ϕ_{Pc}^g gilt:

$$\varphi_{Pc}^g = \frac{\phi_{O_2}\phi_{isc}k_r^g}{k_{-d} + k_r^g + k_q^g} \quad (4.52)$$

Darin ist ϕ_{O_2} die auf 3Pc bezogene Ausbeute an Singulett-Sauerstoff:

$$\phi_{O_2} = \frac{\phi_{\Delta}k_d[{}^3O_2]}{k_1 + \phi_{\Delta}k_d[{}^3O_2]} \quad (4.53)$$

Unter Beachtung von (4.49)-(4.53) erhält man schließlich:

$$\begin{aligned} \varphi_{Pc} &= \left[\frac{[Pc]}{a + b[Pc]} + d \right] \cdot c \\ \varphi_{Pc} &= \varphi_r \cdot \varphi_{O_2}\varphi_{isc} \end{aligned} \quad (4.54)$$

mit

$$a = \frac{k_3}{k_4}; \quad b = 1 + \frac{k_q}{k_4}; \quad c = \phi_{O_2} \cdot \phi_{isc}; \quad d = \frac{k_r^g}{k_{-d} + k_r^g + k_q^g} \quad (4.55)$$

Die wahre differentielle Quantenausbeute φ_{Pc} lässt sich also als ein Produkt aus

drei Quantenausbeuten auffassen: der auf $^1Pc^*$ bezogenen Triplettausbeute des Phthalocyanins, ϕ_{ISC} , der auf 3Pc bezogenen Singulett-Sauerstoff-Ausbeute $\phi(^1O_2)$, und der auf Singulett-Sauerstoff bezogenen Produktausbeute ϕ_r . Die Ausbeute ϕ_{ISC} ist vom Zentralmetall (Schweratom-Effekt), aber auch von den Substituenten abhängig, $\phi(^1O_2)$ ist von der 3Pc -Desaktivierungsrate k_I sowie von der gelösten Konzentration an Triplett-Sauerstoff abhängig, und ϕ_{pox} ist von der Pc-Konzentration, von der Produkt-Ratenkonstanten k_4 sowie von der Desaktivierungs-Ratenkonstante k_3 des Singulett-Sauerstoffs abhängig.

Zeitabhängige Messung der Konzentrationen von Pc und O₂

Aus Gl.(4.54) geht hervor, dass der Wert für die wahre Quantenausbeute ϕ_A sowohl von der Konzentration von gelöstem Pc als auch vom gelösten Triplett-Sauerstoff abhängt. Man muss also beide Größen variieren, will man die Gültigkeit des zugrundeliegenden Modells (4.46) verifizieren. Zur Messung von Konzentrationen absorbierender Stoffe in Lösung bietet sich das Lambert-Beersche Gesetz an:

$$E_{\lambda,i} \equiv -\log \frac{I}{I_0} = \sum_i \epsilon_{\lambda,i} c_i d \quad (4.56)$$

Darin ist E_λ die Extinktion bei der Wellenlänge λ . Sie berechnet sich als negativer dekadischer Logarithmus aus dem Verhältnis zwischen I_0 , der Lichtintensität vor der durchstrahlten Lösung, und I , der Lichtintensität nach Durchstrahlung der Lösung. Weiter bezeichnet $\epsilon_{\lambda,i}$ den dekadischen Extinktionskoeffizienten des Stoffes i bei der Wellenlänge λ , c_i die Konzentration des Stoffes i und d die durchstrahlte Schichtdicke. Da die Reaktion (4.43)(e) unter Ringspaltung verläuft, wird das entstehende Produkt bei wesentlich kleineren Wellenlänge absorbieren als das ursprüngliche Phthalocyanin. Man kann also die zeitabhängige Konzentration von Pc gut durch die zeitliche Abnahme des Maximums der Q-Bande, $E(Q_{max})$, verfolgen. Auch die Konzentration von Sauerstoff wird über das Lambert-Beersche Gesetz bestimmt. Die direkte Konzentrationsmessung ist aber aufgrund des Luftsauerstoffs im optischen Strahlengang nicht möglich. Stattdessen wird die Konzentration des CT-Komplexes zwischen O₂ und dem Lösungsmittel Toluol verfolgt, die der Sauerstoffkonzentration proportional ist. Die Kalibration erfolgt durch Sättigung von reinem Toluol mit Sauerstoff/Stickstoff-Gemischen bekannten Partialdrucks an Sauerstoff $p(O_2)$. Über das Henrysche Gesetz

$$[O_2]_{\text{solv}} = \alpha \cdot p(O_2) \quad (4.57)$$

ist die dabei sich einstellende Sauerstoffkonzentration in der Lösung erhältlich. Den auf die Konzentration bezogenen Henrykoeffizienten α entnimmt man der Literatur.⁸³ Trägt man nun wie in Abb. 55 die Extinktion bei 293 nm gegen die Sauerstoffkonzentration auf, so kann man durch lineare Regression den Extinktionskoeffizienten des CT-Komplexes bei 293 nm bekommen:

$$\varepsilon_{CT}(293\text{nm}) = (142 \pm 1) M^{-1} \text{cm}^{-1} \quad (4.58)$$

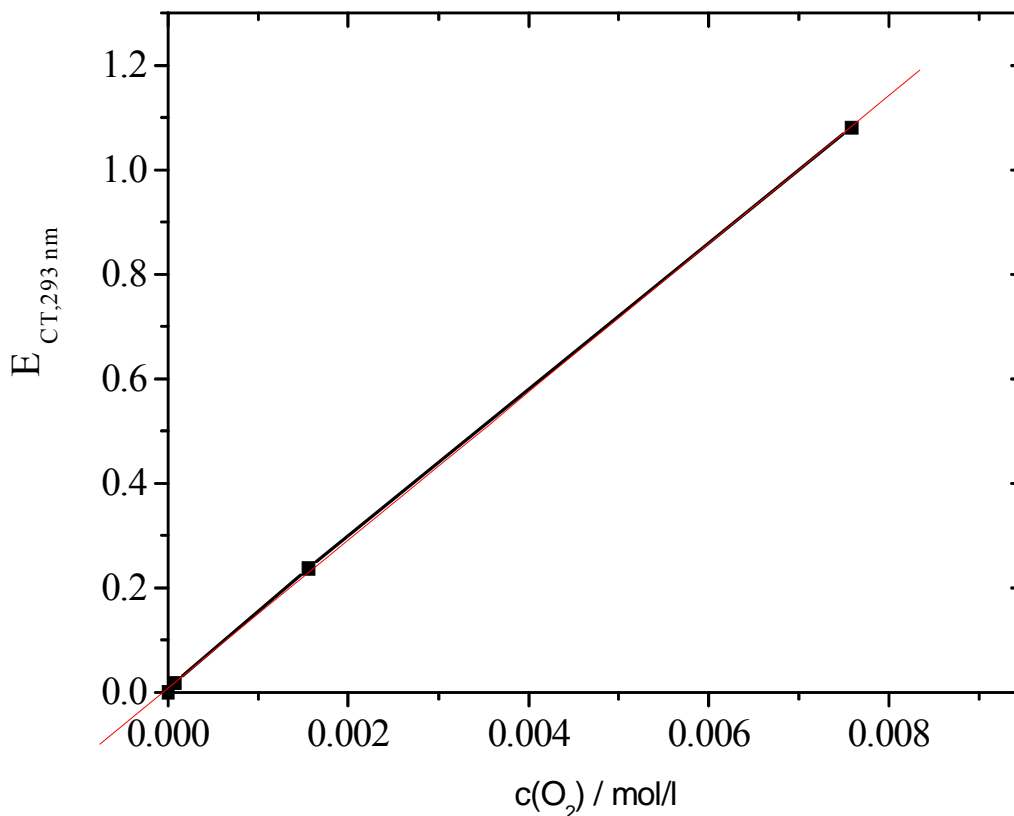


Abb. 55: Dekadische Extinktion E des CT-Komplexes Toluol/ O_2 bei $\lambda = 293 \text{ nm}$ als Funktion der Sauerstoffkonzentration $c(O_2)$. Anm.: dies ist nicht das Maximum der CT-Bande!

Der sehr geringe Fehler in der Kalibration gilt eigentlich nicht für den Extinktionskoeffizienten selbst, der nur in einer Präzisionsmessung unter Berücksichtigung von Mehrfachreflexionen mit einer Genauigkeit von 1% bestimmt werden kann; er gilt aber sehr wohl für die eigentlich interessierende Sauerstoffkonzentration, da die Ungenauigkeit der Messung sowohl in der Kalibration bei bekannter Sauerstoffkonzentration als auch in

der Messung bei unbekannter Sauerstoffkonzentration auftaucht und sich so wieder heraushebt.

Die verwendete Wellenlänge entspricht nicht dem Maximum der Absorption des CT-Komplexes, da dieses im Totalabsorptionsgebiet des Toluols liegt.

Mit dieser Information ist es möglich, ohne eine teure Flow-Apparatur definierte Sauerstoffkonzentrationen vorzulegen: man nimmt luftgesättigtes Toluol, spült es für wenige Sekunden mit Stickstoff, und misst anschließend $E(293 \text{ nm})$, um die eingestellte Sauerstoffkonzentration zu ermitteln. Aufgrund der typischen Leckraten von 1 mbar/h von Hahnküvetten ist dieses Verfahren aber auf Sauerstoffkonzentrationen $c(\text{O}_2) > 10^{-4} \text{ mol/l}$ beschränkt. Vorteilhaft an diesem Messbereich ist aber, dass sich die Sauerstoffkonzentration aufgrund der Photoreaktion nur unmerklich ändert und daher nur vor der Bestrahlung einmal gemessen werden muss.

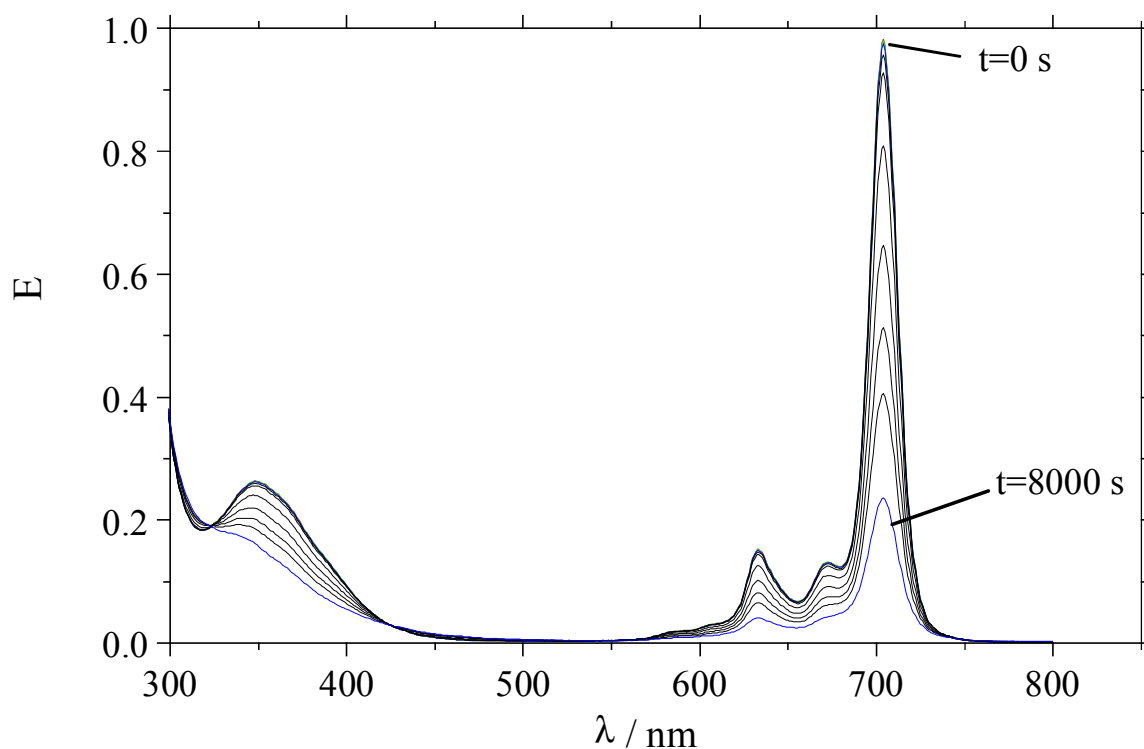


Abb. 56: Reaktionsspektrum von **2** in luftgesättigtem Toluol. Aufgetragen ist die dekadische Extinktion E nach verschiedenen Bestrahlungszeiten, wie im Graphen angegeben. Bestrahlungswellenlänge $\lambda = 700 \pm 30 \text{ nm}$, Lichtintensität $L = 0.56 \text{ mW/cm}^2$.

4.4.1.1 Abhängigkeit der Quantenausbeute von den Konzentrationen

In Abb. 56 ist ein Reaktionsspektrum der Verbindung **2** in Toluol gezeigt. Die Photoreaktion unter Bestrahlung mit Licht der Intensität $L=0.65 \text{ mW/cm}^2$ im Wellenlängenbereich $\lambda = 670 - 730 \text{ nm}$ ist gekennzeichnet durch progressives Ausbleichen der Q- und der Soret-Banden. Da diese Banden durch $\pi-\pi^*$ -Übergänge innerhalb des Annulensystems zustande kommen, wird deutlich, dass die Photooxidation mit einer Zerstörung des Annulensystems einhergeht. Im beobachteten Spektralgebiet von 280 -1100 nm zeigt sich während der Photooxidation keine Produktabsorption. Daraus kann geschlossen werden, dass die Photooxidation relativ schnell bis zu monocyclischen Produkten fortschreitet, deren Absorption im Gebiet um 250 nm erwartet wird.

Abb. 57 zeigt Extinktions-Zeit-Diagramme für das Absorptionsmaximum der Q-Bande bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen in halblogarithmischer Auftragung. Zumindest im mittleren Zeitbereich erhält man für alle Sauerstoffkonzentrationen Geraden, während für lange Reaktionszeiten die E-t-Diagramme deutlich von der Geraden abweichen.

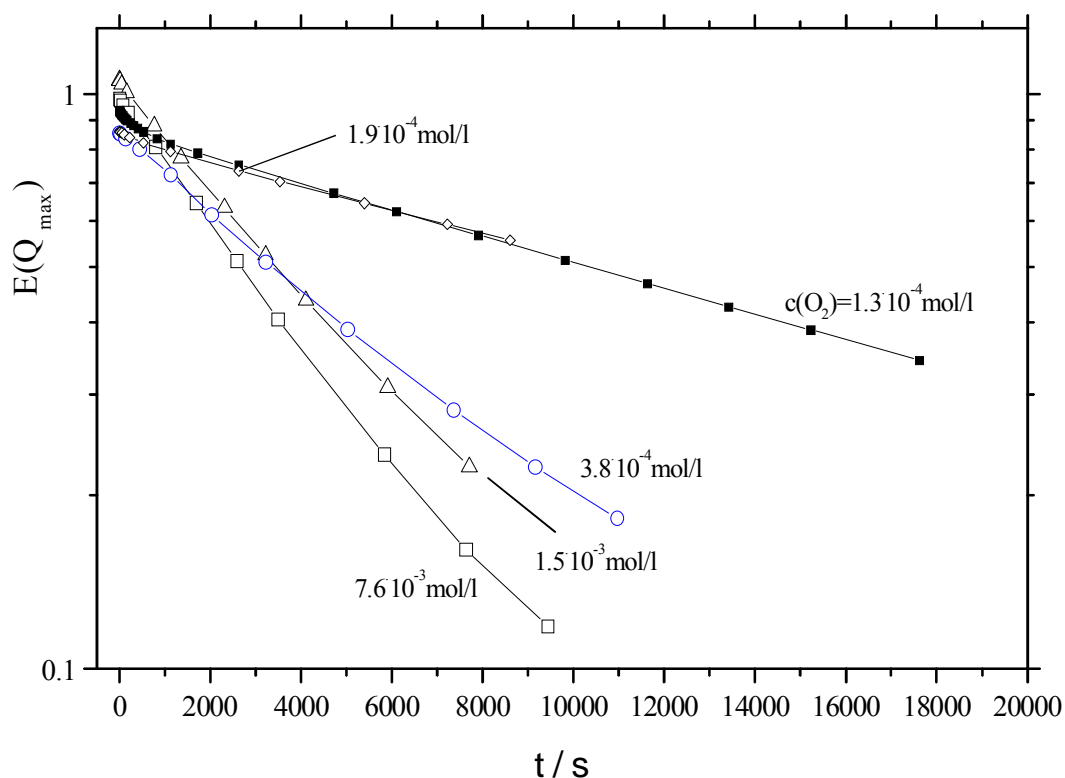


Abb. 57: Extinktions-Zeit-Diagramme für **2** in Toluol bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen, in logarithmischer Auftragung. Bestrahlung wie in Abb. 56.

Augenfällig ist die starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration. Für jeden Messpunkt aus Abb. 57 kann man mit Gl. (4.50) die wahre differentielle Quantenausbeute φ_{Pc} als Funktion von Pc- und Sauerstoffkonzentration berechnen (Abb. 58). Es wird deutlich, dass φ_{Pc} sowohl bei höherer Sauerstoff- als auch bei höherer Pc-Konzentration zunimmt; dass aber für hohe Sauerstoffkonzentrationen φ_{Pc} Sättigung eintritt. Alle drei Beobachtungen sind im Einklang mit Gl. (4.54). Man darf also die Gültigkeit des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus für die vorliegende Reaktion annehmen.

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten muss man Gl (4.54) an die Kurven in Abb. 58 anpassen. Um die Zahl an frei wählbaren Parametern zu reduzieren, wurde folgende Strategie gewählt:

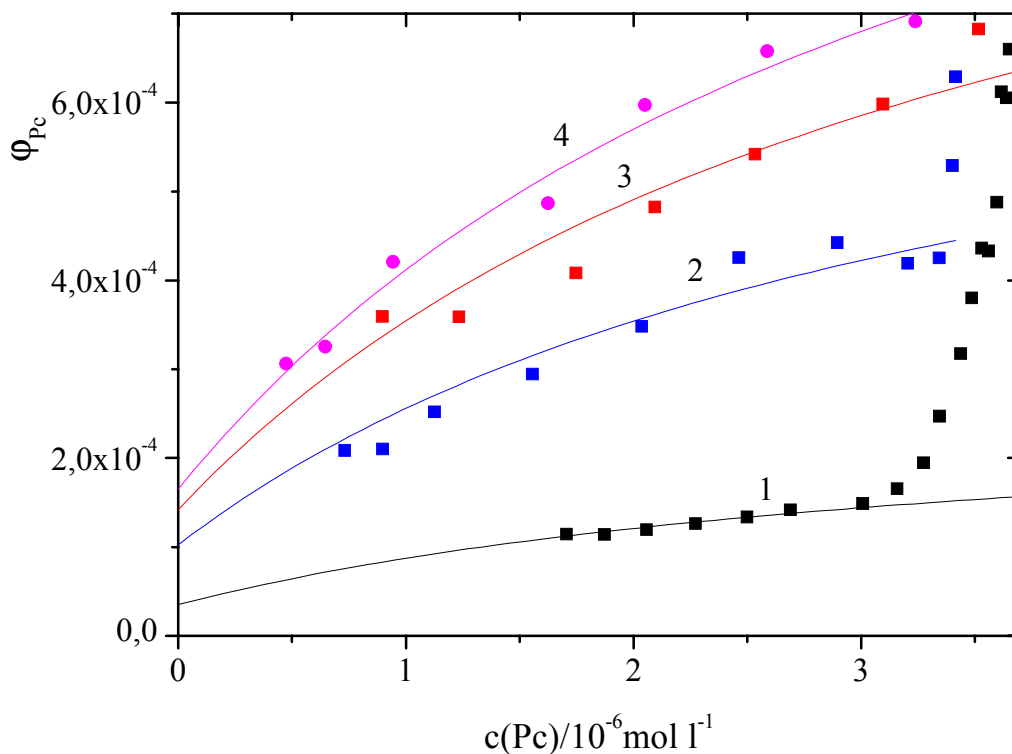


Abb. 58: Wahre differentielle Quantenausbeute φ_{Pc} als Funktion der noch verbleibenden Konzentration an 2 (Quadrate) und Anpassung nach Gl.(4.54). Parameter ist die Sauerstoffkonzentration in der Toluol-Lösung (Messung 1: $c(O_2)=1.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, Messung 2: $3.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, Messung 3: $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, Messung 4: $7.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$).

- für die Messung bei höchster Sauerstoffkonzentration, wo ja bereits Sättigung erkennbar wird, setzt man $\phi_{O_2} = 1$. Weiterhin setzt man für die Triplettausbeute $\phi_{isc} = 0.5$. Dieser Wert ergibt sich unter ausschließlicher Berücksichtigung des Schweratomeffekts aus der Atommasse des Titan.⁸⁴ Da diese Werte um bis zu einen Faktor 2 falsch sein können, ergibt sich hieraus die obere Grenze für die Genauigkeit der nachfolgend zu bestimmenden Geschwindigkeitskonstanten.
- Durch nichtlineare Regression ermittelt man aus Gl.(4.54) die Parameter a , b , und d , während $c = \phi_{O_2} \phi_{isc} = 0.5$ gesetzt wird. Die Anpassung ist in Abb. 58 gezeigt als durchgezogene Linie; sie gibt den gemessenen Verlauf sehr gut wieder. Als Parameter ergeben sich $a = k_3 / k_4 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $b = 1 + k_q / k_4 = 444$ und $d = 3,3 \cdot 10^{-4}$. Mit dem Literaturwert für die Lebensdauer von 1O_2 in Toluol⁸⁵ bekommt man $k_4 = 2 \cdot 10^8 \text{ l/mol s}$ und $k_q = 9 \cdot 10^{10} \text{ l/mol s}$.
- Für die Anpassung der verbleibenden Kurven werden die Parameter a , b , und d festgehalten, da sie lt. Gl. (4.54) von der Sauerstoffkonzentration unabhängig sind. Nur c wird zur Anpassung freigegeben. Die Anpassungen sind in Abb. 58 gezeigt. Auch sie geben den Verlauf der Messungen gut wieder. Die Annahme, dass die Abhängigkeit von φ_{Pc} von der Sauerstoffkonzentration allein durch den Parameter c bestimmt wird, erscheint also gerechtfertigt und verifiziert ein weiteres Mal die Gültigkeit von Gl.(4.54) für das vorliegende System.

Die durch Gl. (4.54) postulierte Abhängigkeit des Parameters c von der Sauerstoffkonzentration lässt sich linearisieren, indem man sie reziproziert:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{\phi_{O_2} \phi_{isc}} = \frac{k_1}{\phi_{\Delta} k_d [^3O_2] \phi_{isc}} + \frac{1}{\phi_{isc}} \quad (4.59)$$

Diese der Auftragung von Lineweaver und Burke entsprechende Darstellung zeigt Abb. 59. Man findet tatsächlich einen linearen Zusammenhang zwischen der reziproken Singulett-Sauerstoff-Ausbeute und der reziproken Sauerstoffkonzentration, wie die lineare Regression zeigt. Der Regressionskoeffizient liegt bei $k_1 / (k_d \phi_{\Delta} \phi_{isc}) = 10^{-3}$.

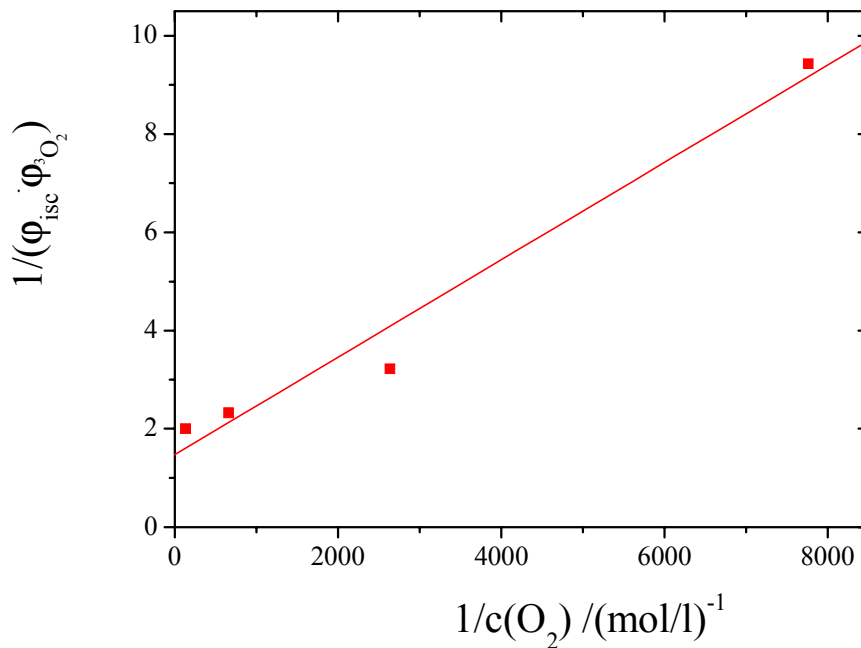


Abb. 59: Wahre differentiellen Quantenausbeuten φ_{pc} von **2** in Toluol als Funktion der Sauerstoffkonzentration, linearisiert nach Lineweaver/Burke

Für Konzentrationen $c_{pc} > 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ steigt φ_{pc} stark an. Diesem Verhalten wurde nicht weiter nachgegangen. Unter Umständen werden in diesem Bereich, der ja der Beginn einer Messung ist, die Bestrahlungszeiten unterschätzt, da die unumgängliche Bestrahlung durch das Spektrometer nicht berücksichtigt wird.

Abschließend wird zusammengefasst, welche mechanistischen Aussagen aus den Reaktionsspektren gewonnen werden konnten.

- *Titanylphthalocyanine werden in Lösung unter Bestrahlung relativ schnell abgebaut. Wahre differentielle Quantenausbeuten liegen im Bereich $10^{-4} \leq \varphi_{pc} \leq 10^{-2}$.*
- *Die Reaktionsgeschwindigkeit ist für geringe Sauerstoffpartialdrücke $p(\text{O}_2)$ linear von der Sauerstoffkonzentration abhängig, zeigt aber Sättigung für $p(\text{O}_2) > 200 \text{ mbar}$ (in Toluol).*
- *Die wahre differentielle Quantenausbeute φ_{pc} ist eine Funktion der Konzentration an Phthalocyanin. Für sehr kleine Konzentrationen an*

Phthalocyanin strebt ϕ_{Pc} einem konstanten Wert zu.

- *Reaktionspartner ist Singulett-Sauerstoff.*
- *Einziges Erzeugungspfad für Singulett-Sauerstoff ist die Reaktion eines Triplett-Sauerstoffs mit einem Triplett-Phthalocyanin.*
- *Einziges Pfad, der Oxidationsprodukte bildet, ist die Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Phthalocyanin im Grundzustand.*
- *Die Ratenkonstante für die Reaktion (g) wurde bestimmt zu $k_4 = 2 \cdot 10^8 \text{ l/mol s}$; diejenige für die Reaktion (j) zu $k_q = 9 \cdot 10^{10} \text{ l/mol s}$. Beim Kontakt zwischen Singulett-Sauerstoff und Pc ist die physikalische Löschung also wesentlich wahrscheinlicher als die Reaktion.*
- *Für Phthalocyanin-Konzentrationen $c(\text{Pc}) < 10^{-6} \text{ mol/l}$ kann die geminale Reaktion/Löschung nicht mehr vernachlässigt werden. Der Grenzwert der wahren differentiellen Quantenausbeuten in Bezug auf den geminalen Prozess ist $\phi_{Pc}^g = 3,3 \cdot 10^{-4}$ für hohe Sauerstoffkonzentrationen.*

4.4.1.2 Abhängigkeit der Quantenausbeute vom Substitutionsmuster

Wahre differentielle Quantenausbeuten ϕ_{Pc} wurden für alle löslichen substituierten Titanylphthalocyanine bestimmt. Um zu vergleichbaren Werten zu kommen, werden *mittlere Quantenausbeuten* $\bar{\phi}_{Pc}$ eingeführt, die sich durch Mittelung über den Konzentrationsbereich ergeben, in dem Gl.(4.54) gilt:

$$\bar{\phi}_{ph} \equiv \frac{1}{2 \cdot 10^{-6} M} \int_{c=10^{-6} M}^{3 \cdot 10^{-6} M} \phi_{Pc}(c) dc \quad (4.60)$$

Mittlere Quantenausbeuten $\bar{\phi}_{Pc}$ wurden in THF bestimmt und sind in Tabelle 7 dargestellt (mittlere Spalte). Verbindung **2** ist eindeutig die photolabilste, wogegen die 1,4-substituierten PcTiO's **5b,c** in Lösung die photostabilsten sind. Diese Abhängigkeit der Quantenausbeuten von Substitutionsmuster kann man durch den Einfluss der Substituenten auf die Elektronendichte im Annulenring erklären. Elektronenschiebende Substituenten erhöhen die Wahrscheinlichkeit der Photooxidation, während elektronenziehende Substituenten sie erniedrigen. Dieser Effekt ist an Alkoxy- und Nitril-Substituenten bereits beschrieben⁸¹. Befinden sich die Substituenten in 1,4-Position, ist die Verbindung um eine Zehnerpotenz stabiler gegen Photooxidation als in 2,3-Position, wie der Vergleich der Paare **4c** mit **5c** und **2**

mit **5b** zeigt. Auch Fluorierung und angulare Annelierung erhöht die photochemische Stabilität, wie der Vergleich der Paare **5b** mit **5c** und **2** mit **8** zeigt.

Verbindung	$\bar{\phi}_{Pc}$ (THF)	$\bar{\phi}_{Pc}$ (Film)
PcTiO (1)		$2 \cdot 10^{-6}$
(t-butyl) ₄ -2,(3)-NcTiO (6)	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$
(t-butyl) ₄ -1,(2)-NcTiO (8)	$3 \cdot 10^{-4}$	-
1,(4)-substituiert:		
1,(4)-(C ₆ H ₁₃) ₈ PcTiO (5b)	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
1,(4)-(CF ₃ CH ₂ O) ₈ PcTiO (5c)	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
2,(3)-substituiert:		
2,(3)-(C ₄ H ₉) ₈ TiO (2)	$7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$
2,(3)-(CF ₃ CH ₂ O) ₄ PcTiO (4b)	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$
2,(3)-(CF ₃ CH ₂ O) ₈ PcTiO (4c)	$1.3 \cdot 10^{-3}$	-
2,(3)-(CF ₃) ₄ PcTiO (4a)	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 7 : mittlere Quantenausbeuten $\bar{\phi}_{Pc}$ für substituierte Pc und Nc in THF-Lösung (mittlere Spalte) ermittelt nach Gl.(4.62), und für dünne Filme (rechte Spalte) nach einer Bestrahlungsdauer von $t_{irr}=10^5$ s.

4.4.2 Photochemie von substituierten Titanylphthalocyaninen in dünnen Filmen

Auch dünne Filme substituierter Phthalocyanine wurden auf ihre Stabilität gegenüber Photooxidation untersucht. Reaktionsspektren von **2** und von **4b** sind in Abb. 60 und in Abb. 61 gezeigt. Man findet trotz ähnlicher Lichtintensität eine deutlich langsamere Abnahme der Q-Bande im Film als in Lösung, vgl. Abb. 60 mit Abb. 56. Bei **4b** (Abb. 56) findet man zusätzlich, dass die Bande A_H schneller verschwindet als die Bande A_L. Bei **4a** wird dasselbe beobachtet.

Die Bestimmung wahrer differentieller Quantenausbeuten ϕ_{Pc} in dünnen Filmen erfolgt wiederum mit Gl. (4.52), wobei zur Bestimmung der Änderung der Phthalocyaninkonzentration, \dot{c}_{Pc} , die Schichtdicke d der Filme bekannt sein

muss. Bei dieser Methode wird nicht berücksichtigt, dass die Lichtintensität im Film eine Funktion der Eindringtiefe des Lichts ist, während in einer gerührten Lösung alle Moleküle im Mittel gleiche Lichtverhältnisse vorfinden. Durch dieses Verfahren tritt natürlich ein beträchtlicher Fehler auf, der jedoch die in diesem Kapitel gemachten Aussagen nicht wesentlich beeinflusst. Beim Vergleich von Lösungen mit Filmen sind die ϕ_{Pc} um Größenordnungen verschieden, so dass ein Fehler von max. 50% nicht ins Gewicht fällt. Beim Vergleich von Filmen unterschiedlicher Verbindungen ist der Fehler in ϕ_{Pc} für alle Verbindungen ähnlich, solange die Start-Extinktion in etwa dieselbe ist. Wahre differentielle Quantenausbeuten ϕ_{Pc} für dünne Filme von Oxotitanylphthalocyaninen als Funktion der Zeit sind in Abb. 62 und Abb. 63 gezeigt. Sie sind unabhängig von der Zeit bei **5b** und **2**, wogegen sie bei **5c**, **6** und **1** mit der Zeit abnehmen. Die Abnahme gehorcht dabei für eine Bestrahlungsdauer von $10^3 s \leq t_{irr} \leq 10^5 s$ der empirischen Formel

$$\phi_{Pc} = bt^{-n}; \quad 0.3 \leq n \leq 0.6 \quad (4.61)$$

Bei den Verbindungen **4a,b** ist das Verhalten von ϕ_{Pc} davon abhängig, ob man die Extinktion der Bande A_H oder diejenige von A_L zur Auswertung benutzt. Man erhält für A_L zeitunabhängige Werte von ϕ_{Pc} , während ϕ_{Pc} abnimmt für A_H . Für Bestrahlungszeiten $t_{irr} > 10^5 s$ wird $\phi(A_H) \approx \phi(A_L)$. Das unterschiedliche Verhalten von A_H und A_L gegen Photoreaktion wird dadurch erklärt, dass A_H und A_L unterschiedliche Komponenten des Films darstellen.

Wahre differentielle Quantenausbeuten ϕ_{Pc} dünner Filme zum Zeitpunkt $t_{irr}=10^5 s$ sind in Tabelle 7, rechte Spalte, aufgelistet. Man sieht, dass fast alle löslichen Titanylphthalocyanine dieser Arbeit in dünnen Filmen um etwa 2 Zehnerpotenzen stabiler gegen Photooxidation sind als in THF- Lösung. Die Verbindung **5b** ist als einzige im Film instabiler als in Lösung.

Der Mechanismus der Photooxidation in Filmen ist noch nicht bekannt. Weder wurde die Bildung von Singulett-Sauerstoff beobachtet, noch wurden bis jetzt Zwischenprodukte analysiert. Da Exciplexbildung und Photooxidation bei diesen Verbindungen in derselben Zeitdomäne auftreten (Stunden bis Tage bei RT), ist es möglich, dass der Exciplex $(PcO_2)^*$ ein Vorläufer sowohl für Ladungstrennung als auch für Photooxidation ist.

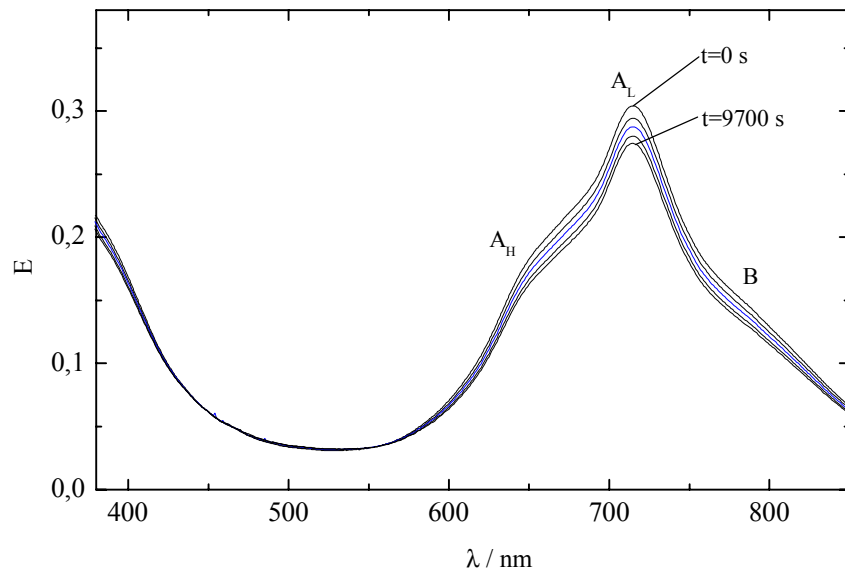


Abb. 60: Reaktionsspektrum eines dünnen Films von **2**. Aufgetragen ist die dekadische Extinktion E nach verschiedenen Bestrahlungszeiten, wie im Graphen angegeben. Bestrahlungswellenlänge $\lambda = 700 \pm 30 \text{ nm}$, Lichtintensität $L = 0.45 \text{ mW/cm}^2$.

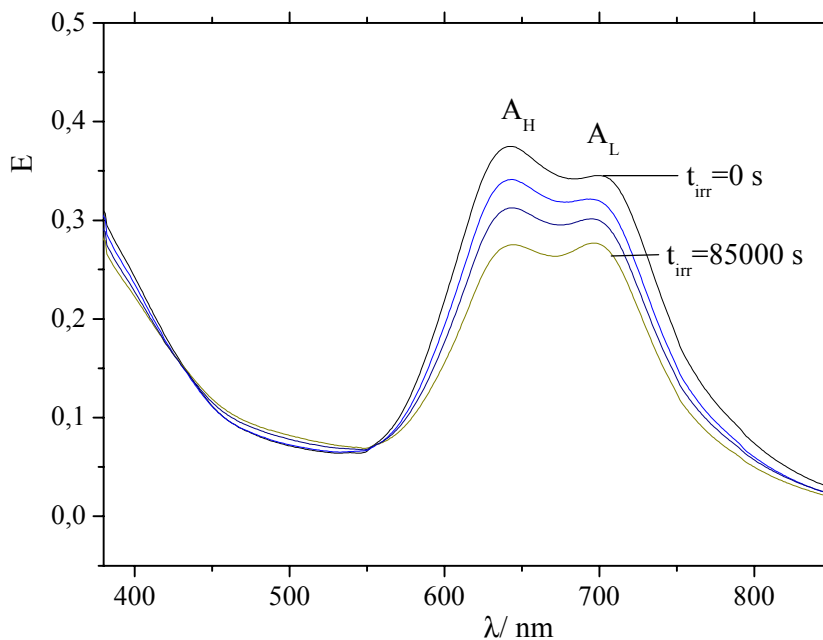


Abb. 61: Reaktionsspektrum eines dünnen Films von **4b**. Aufgetragen ist die dekadische Extinktion E nach verschiedenen Bestrahlungszeiten, wie im Graphen angegeben. Bestrahlungswellenlänge $\lambda = 700 \pm 30 \text{ nm}$, Lichtintensität $L = 0.45 \text{ mW/cm}^2$.

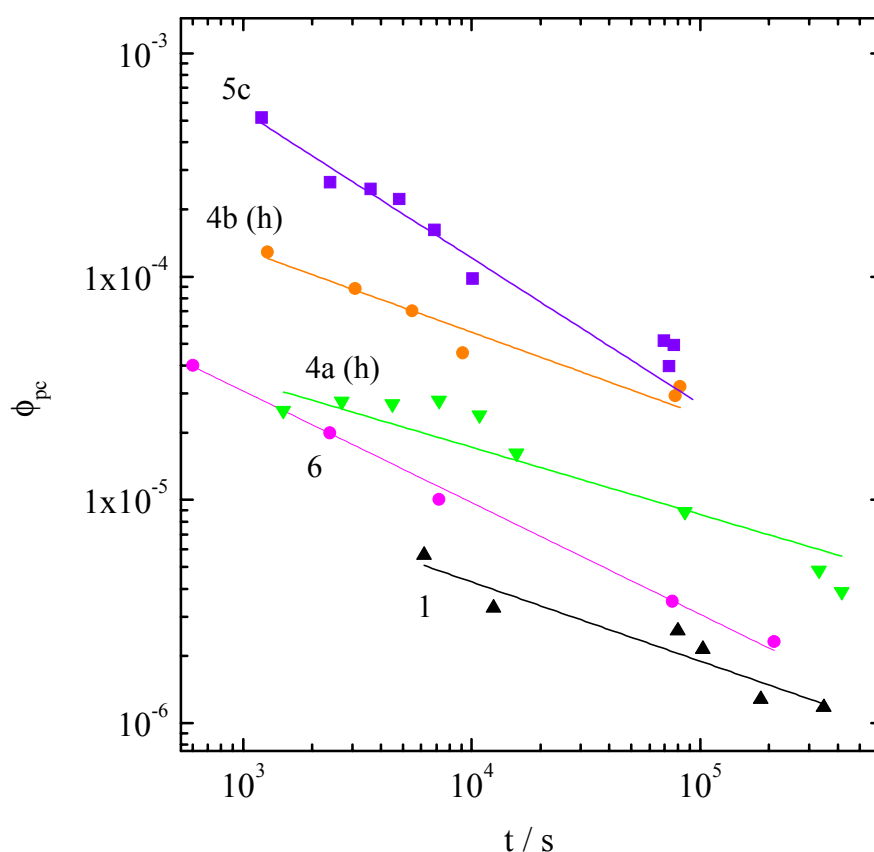


Abb. 62: : wahre differentielle Quantenausbeuten ϕ_{pc} von **1**, **6**, **4a(h)**, **4b(h)**, und von **5c** als Funktion der Bestrahlungsdauer. Lichtintensität und Bestrahlungswellenlänge sind in Abb. 60 angegeben.

Letzteres wäre dann eine unvermeidliche Parallelreaktion bei sauerstoffinduzierter Photoleitfähigkeit, wobei p-Typ-Leiter aufgrund ihres erhöhten HOMO-Niveaus eher dazu neigen würden als n-Typ-Leiter. Ein Vergleich von 2,3-substituierten Verbindungen bestätigt das. Die fluorinierten n-Typ-Leiter **4a,b** sind photostabiler als der alkylierte p-Typ-Leiter **2**.

Ein weiterer wichtiger Parameter, der ϕ_{ph} in dünnen Filmen beeinflusst, ist der Diffusionskoeffizient von molekularem Sauerstoff D_{O_2} . Wie in Kap.4.2.4 gezeigt wurde, gilt für polykristalline Filme von **1** $D_{O_2} = 1.5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Der Sauerstoff bewegt sich in dicht gepackten Phthalocyaninen so langsam, dass - zumindest bei Raumtemperatur- Photooxidation bei diesen Filmen als Oberflächenprozess betrachtet werden muss.

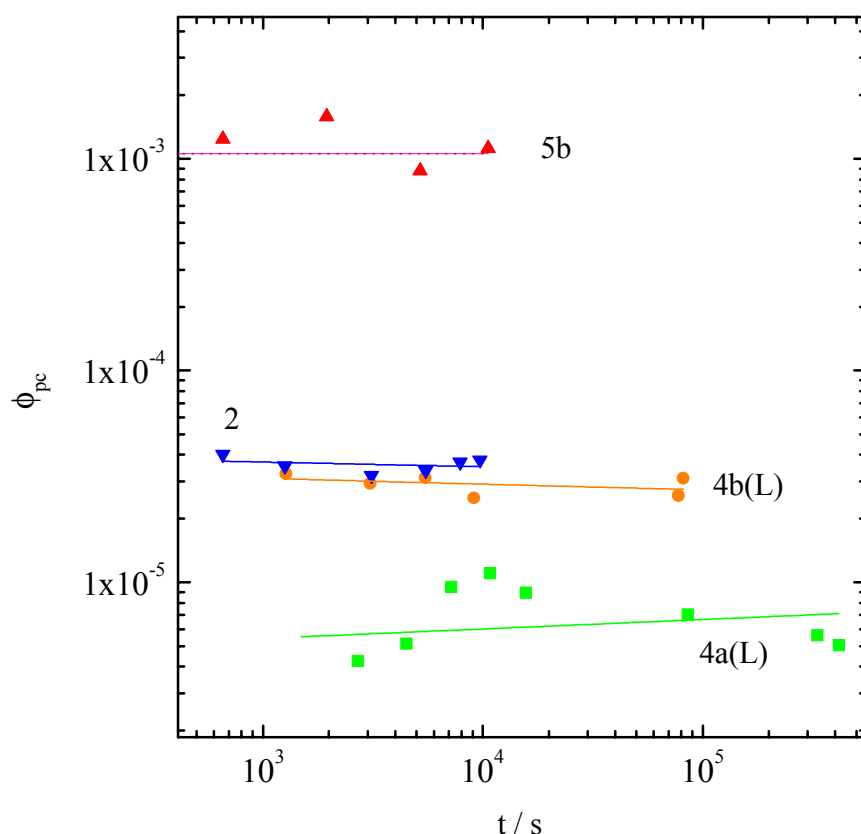


Abb. 63: wahre differentielle Quantenausbeuten ϕ_{pc} von **5b**, **6**, **4a(l)**, **4b(l)**, und von **2** als Funktion der Bestrahlungsdauer. Lichtintensität und Bestrahlungswellenlänge sind in Abb. 60 angegeben.

Bei Oberflächenprozessen findet man oft, dass photochemische Quantenausbeuten niedrig und zeitabhängig sind, denn Grenzflächenprozesse wie Aggregation (Wachstum größerer Partikel auf Kosten kleinerer) oder Passivierung (Oberflächenniederschlag von Oxidationsprodukten, die aus dem Gitter herausgedrängt werden) führen zu einer Abnahme an freier Oberfläche mit der Zeit. Die polykristalline Natur von Filmen von **1** ist bekannt⁶⁷, auch Passivierung/Aggregation kann über eine zeitliche Verlangsamung der Sauerstoffsorption demonstriert werden.⁸⁶

In amorphen Filmen ist der Diffusionskoeffizient für Sauerstoff erheblich höher aufgrund einer großen Zahl von Fehlstellen, entlang derer der Sauerstoff in die Filme eindiffundieren kann. Dies ergibt eine quasi-homogene Verteilung des Sauerstoffs im Film. Daher erwartet man im Falle amorpher Filme, dass photochemische Quantenausbeuten hoch und zeitlich konstant sein werden, wie

im Falle von **2**. Indirekt wurde die amorphe Natur von **2** gezeigt durch die Abwesenheit von Signalen im REM und bei der Röntgenbeugung.⁸⁷ Eine weitere Erhöhung der Sauerstoffdiffusion wird erwartet, wenn aliphatische Spacergruppen wie in der 1,4-substituierten Verbindung **5b** die einzelnen Annulensysteme voneinander isolieren. In diesem Falle kann der Sauerstoff über die Spacergruppen sehr leicht in das Volumen eindiffundieren, er bewegt sich sozusagen wie in einem Lösungsmittel, wo nach der Stokes-Einstein-Gleichung

$$D_{O_2} = \frac{kT}{6\pi\eta r_{O_2}} \quad (4.62)$$

die Diffusionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zur Lösungsmittelviskosität η ist. Da die Viskosität von n-Alkanen geringer ist als die von THF, erwartet man, dass D_{O_2} im Bereich der Spacergruppen in dünnen Filmen von **5b** sogar höher ist als in der homogenen THF-Lösung. Dies erklärt, warum **5b** als einzige Verbindung in dünnen Filmen schneller abgebaut wird als in THF-Lösung. Zusätzlich muss die in Kap.4.4.1.1 gefundene Zunahme von ϕ_{Pc} mit der Phthalocyaninkonzentration c_{Pc} berücksichtigt werden. Wenn Filme aus **5b** als eine Quasi-Lösung von Pc-Molekülen in ihren eigenen Spacern betrachtet werden, ist c_{Pc} als sehr hoch zu betrachten, so dass in Gl. (4.54) die Quantenausbeute für die Reaktion, ϕ_r , den Maximalwert von $\phi_r = 1/b + d$ annimmt.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluss des Sauerstoffs auf die Dunkel- und Photoleitfähigkeit in dünnen Filmen π -konjugierter Verbindungen untersucht unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Morphologie der Filme und der energetischen Position der im Festkörper vorhandenen Energieniveaus. Als Materialien kamen substituierte Titanylphthalocyanine, Oligo-(phenylenvinyl)en unterschiedlicher Kettenlänge und Oligothiophene zum Einsatz.

Mittels optischer Spektroskopie in Lösung wurde der Einfluss der Substituenten und der Kettenlänge auf die elektronische Struktur der Einzelmoleküle untersucht. Die spektralen Verschiebungen durch Substitution bei Phthalocyaninen ließen sich mittels semi-empirischer quantenchemischer Rechnungen auf eine Erhöhung der Polarisierbarkeit, aber auch auf Veränderungen in der energetischen Lage der Grenzorbitale durch elektronenschiebenden bzw. -ziehenden Einfluss der Substituenten zurückführen. Ebenfalls durch semi-empirische Rechnungen wurde die spektrale Verschiebung durch Kettenverlängerung bei Oligo(phenylenvinyl)en auf Verringerung der HOMO –LUMO-Abstände, aber auch auf Verringerung der Elektronenkorrelation zurückgeführt.

Die optische Spektroskopie von dünnen Filmen lieferte über die spektralen Verschiebungen gegenüber der Lösung Informationen über die Morphologie der Filme. Im Rahmen des molekularen Excitonenmodells konnten Filme substituiertes Phthalocyanine nach steigender intermolekularer Wechselwirkung in drei Typen eingeteilt werden: Typ α -Filme mit nur geringer intermolekularer Wechselwirkung, Typ β -Filme mit excitonischer Aufspaltung infolge gleichzeitiger Ausbildung von H- und J-Aggregaten, und Typ γ -Filme mit starker Rotverschiebung der Spektren infolge Ausbildung von ausgedehnten J-Aggregaten. Es wurde gezeigt, wie durch Wahl der Präparationsbedingungen Einfluss auf die Morphologie der Filme genommen werden kann. Schnelle Filmbildung führt zu Typ β -Filmen, während langsame Filmbildung die Ausbildung von Typ γ -Filmen begünstigt. Dabei ist die spektrale Verschiebung der J-Aggregate abhängig von ihrem Anteil an der Gesamt-Absorption der Filme. Mittels semi-empirischer Rechnungen wurde die spektralen

Verschiebung als Funktion der linearen Ausdehnung von H- Aggregaten berechnet.

Aus der Abhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei dünnen Filmen substituierter Phthalocyanine konnte auf die Art der beweglichen Ladungsträger und damit auf den Leitfähigkeitstyp geschlossen werden. Alkylierte Titanylphthalocyanine und lineare Titanyl-naphthalocyanine erwiesen sich als p-Typ-Leiter, während fluoridierte Titanyl-phthalocyanine und angulare Titanyl-naphthalocyanine n-Typ-Leiter sind. Aus der Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit wurden „scheinbare Aktivierungsenergien“ erhalten, die die Summe aus der Aktivierungsenergie für die Ladungsträgererzeugung und -trennung darstellen. Das Auftreten von n- bzw. p-Typ-Leitfähigkeit wurde auf gleichzeitiges Vorliegen von Sauerstoff als Elektronenakzeptor und einem (unbekannten) Elektronendonator in den Filmen zurückgeführt. Mit diesem Modell wurde eine analytische Funktion aufgestellt, die es ermöglicht, bei bekannten Grenzorbinaleenergien die resultierende Leitfähigkeit als Funktion der Sauerstoffkonzentration zu ermitteln. Mit der Annahme eines für alle Verbindungen gleichen Donorniveaus in für alle Verbindungen gleicher Konzentration gibt diese Funktion in fast allen Fällen das experimentelle Verhalten der Dunkelleitfähigkeit gegen Variation der Sauerstoffkonzentration korrekt wieder. Nach einer Diskussion über die Art der Donoren wurde geschlossen, dass bei Phthalocyaninen Nebenprodukte aus der Synthese und thermische Zersetzungsprodukte als Donoren in Frage kommen.

Die Sorption von Sauerstoff in dünnen Filmen substituierter Titanylphthalocyanine wurde mittels zeitabhängiger Messungen der Dunkelleitfähigkeit untersucht. Durch analytische Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes wurden Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff in der Größenordnung um $D(O_2) \approx 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{s}$ erhalten. Es wurde festgestellt, dass die Einführung von Alkylsubstituenten $D(O_2)$ erhöht, während Temperung der Filme zu einer Absenkung von $D(O_2)$ führt. Generell sind die $D(O_2)$ - Werte um viele Größenordnungen niedriger, als sie bei Permeationsmessungen erhalten werden. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die Dunkelleitfähigkeit die Sorption ins Volumen sondiert, während Permeation durch die viel schnellere Diffusion entlang von Korngrenzen bestimmt wird.

Die stationäre Photoleitfähigkeit dünner Filme substituierter Titanylphthalocyanine wurde als Funktion des Filmtyps bestimmt. Die

Photoleitfähigkeit von Typ γ -Filme überstieg diejenige von Typ α -Filmen um mehr als drei Größenordnungen. Dies wurde auf den Einfluss intermolekularer Wechselwirkung sowohl auf die Wanderung von Excitonen als auch auf den Transport von Ladungsträgern zurückgeführt. Die Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck ist qualitativ dieselbe wie die der Dunkelleitfähigkeit. Daraus wird geschlossen, dass die Ladungsträgererzeugung im Dunkeln und unter Bestrahlung über einen ähnlichen Mechanismus verlaufen.

Mittels zeitabhängiger Messungen der Photoleitfähigkeit bei Variation des Sauerstoffpartialdrucks und der Lichtintensität konnte die Existenz eines *optischen Gedächtnisses* für alle drei Substanzklassen nachgewiesen werden, das sich durch hohe Temperaturen und teilweise durch Einstrahlung von hochenergetischem Licht wieder löschen lässt. Es wurde ein Mechanismus zur photoinduzierten Ladungsträgererzeugung postuliert, der einen stabilen Grundzustands-CT-Komplex MO_2 zwischen einem konjugierten Molekül M und molekular gelöstem Sauerstoff involviert. Die Bildung von MO_2 kann im Dunkeln erfolgen, wird aber durch Einstrahlung von Licht wesentlich beschleunigt. In diesem Falle verläuft die Bildung von MO_2 über einen Exciplex $(M^{\delta+}O_2^{\delta-})^*$. Dieser Exciplex weist eine hohe intrinsische Polarisierung auf und führt daher mit hoher Ausbeute zu freien Ladungsträgern.

Die Photooxidation von substituierten Titanylphthalocyaninen wurde in Lösung und in dünnen Filmen studiert. In Lösung wurden wahre differentielle Quantenausbeuten für die Photooxidation von $10^{-4} < \phi_{pc} < 10^{-2}$ ermittelt. Dabei sind fluorierte Phthalocyanine stabiler als alkylierte Phthalocyanine, und 1,4-substituierte Phthalocyanine sind stabiler als 2,3-substituierte Phthalocyanine. Die Quantenausbeuten sind von der Sauerstoff- wie auch von der Phthalocyaninkonzentration abhängig. Für sehr geringe Konzentrationen an Phthalocyanin wurde geminale Reaktion gefunden. In dünnen Filmen sind die Verbindungen um zwei Größenordnungen stabiler als in Lösung. Die Stabilität der Filme ist vor allem auf die Morphologie, aber auch auf die Lage der elektronischen Niveaus zurückzuführen. Am stabilsten erwiesen sich Filme von substituierten Naphthalocyanine; die Quantenausbeuten erreichen nach langen Zeiten einen Grenzwert von $\phi_{pc} = 2 \cdot 10^{-6}$. Jedes Molekül kann also im Schnitt etwa 500000 Ladungsträger bilden, bevor es degradiert wird. Diese Stabilität ist ausreichend für den Einsatz als xerographische Photorezeptoren.

Obwohl diese Arbeit als Grundlagenforschung einzustufen ist, ergeben sich durchaus auch für die Anwendung interessante Aspekte. Es wurde gezeigt, dass lösliche Phthalocyanine zur energiesparenden Produktion von Photorezeptoren in Frage kommen. Aufgrund der systematischen Untersuchung der Filmmorphologie als Funktion der Präparationsbedingungen ist es möglich, nach Wunsch entweder dichte Filme (für die Xerografie, wenig Korngrenzen, geringe Sauerstoffdiffusion) oder amorphe Filme (für die Sensorik, viele Korngrenzen, schnelle Diffusion) zu präparieren. Es wurde gezeigt, dass lösliche Phthalocyanine in dünnen Filmen entweder n- oder p-leitende Eigenschaften haben können. Damit ist auch die Herstellung von einfachen Transistoren (z.B. für Diebstahlsicherungen) mittels Tauchbädern, welche n- bzw. p-leitende Phthalocyanine enthalten, in großen Stückzahlen möglich. Allerdings besteht noch das Problem der zu geringen Beweglichkeit von Ladungsträgern in substituierten Phthalocyaninen, die die absoluten Werte für die Photoleitfähigkeit drückt und die xerografische Entladungszeit verlängert. Hier muss noch weiter an der Optimierung der Morphologie gearbeitet werden.

Das in dieser Arbeit entwickelte Schema zur photoinduzierten Ladungsträgererzeugung bei Anwesenheit von Sauerstoff kann alle Experimente an allen untersuchten Substanzklassen plausibel erklären. Doch steht der spektroskopische Nachweis der postulierten Sauerstoff-Addukte noch aus. Die gegenwärtigen und zukünftigen Untersuchungen des Autors zielen auf die Verfolgung der Desaktivierung primärer Anregungszustände mittels der Ultrakurzzeitspektroskopie. Es ist geplant, die Bildung des Exciplexes $(MO_2)^*$ in sauerstoffgesättigten Filmen oligomerer und polymerer π -konjugierter Verbindungen mit einer zeitlichen Auflösung von $\Delta t = 100 \text{ fs}$ zu verfolgen.

6 Literatur

- ¹ Law, K.-Y., "Organic Photoconductive Materials: Recent Trends and Developments", *Chem. Rev.* 93 (1993) 449-486
- ² Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burn, P. L., Kraft, A., Holmes, A. B., *Nature* (London) 347 (1990) 539
- ³ Neureither, H., Gebauer, W., Väterlein, C., Sokolowski, M., Bäuerle, P., Umbach, E., "Study of charge carrier injection and luminescence processes in oligothiophene based light emitting diodes", *Synth. Met.* 67 (1994) 173-176
- ⁴ Chen, L. C., Roman, L. S., Johansson, D. M., Svensson, M., Andersson, M. R., Janssen, R. A. J., Inganäs, O., "Excitation transfer in polymer photodiodes for enhanced quantum efficiency", *Adv. Mat.* 6(20) (2000), 1110-1114
- ⁵ Rostalski, J., Meissner, D., "Photocurrent spectroscopy for the investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n-junction solar cells", *Sol. En. Mat. Sol. Cells* 63(1) (2000) 37-47
- ⁶ Pfeiffer, M., Beyer, A., Plonnigs, B., Nollau, A., Fritz, T., Leo, K., Schlettwein, D., Hiller, S., Wöhrle, D., "Controlled p-doping of pigment layers by cosublimation: Basic mechanisms and implications for their use in organic photovoltaic cells"; *Sol. En. Mat. Sol. Cells* 63(1) (2000) 83-99
- ⁷ Tessler, N., Denton, G. J., Friend, R. H., *Nature* (London) 397 (121) (1999)
- ⁸ Weigl, J. W., "Elektrophotographie", *Angew. Chem.*, 89 (1977), 386-406
- ⁹ Mort, J., "Xerography: a study in innovation and economic competitiveness", *Physics Today* April 1994
- ¹⁰ Leznoff, C. C., Lever, A. B. P. (Eds), "Phthalocyanines: Properties and Applications", VCH Publishers Inc., New York / Weinheim(Germany), Vol I-IV,(1996)
- ¹¹ Yanagi, H., Chen, S., Lee, P. A., Nebesny, K. W., Armstrong, N. R., Fujishima, A., "Dye-Sensitizing Effect of TiOPc Thin Film on n-TiO₂ (001) Surface", *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 5447-5451
- ¹² Oda, Y., Homma, T., Fujimaki, Y., *Electrophotography* 29 (1990) 250
- ¹³ Crone, B., Dodabalapur, A., Lin, Y. Y., Filas, R. W., Bao, Z., LaDuca, A., Sarpeshkar, R., Katz, H. E., Li, W., "Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors", *Nature* 403 (2000) 6769
- ¹⁴ Gymer, R. W., "Organic electroluminescent displays", *Endeavour* 20(3) (1996), 115-120
- ¹⁵ Lemmer, U., Vacar, D., Moses, D., Heeger, A. J., Ohnishi, T., Noguchi, T., "Electroluminescence from poly(phenylene vinylene) in a planar metal-polymer-metal structure", *Appl. Phys. Lett* 68(21) (1996) 3007-3009

-
- ¹⁶ Martinez-Ruiz, P., Behnisch, B., Schweikart, K.-H., Hanack, M., Lürer, L., Oelkrug, D., "Tuning of Photo- and Electroluminescence of New Soluble, PPV-Analogous Short-Chain Compounds with Naphthalene Moieties", *Chem. Eur. J.* 6(8) (2000) 1294-1301
- ¹⁷ Friend, R. H., Vortrag während "International Conference on the Synthesis and Properties of Synthetic Metals", Badgastein, Österreich, 2000
- ¹⁸ Schweikart, K.-H., Hanack, M., Lürer, L., Oelkrug, D., "Synthesis, Absorption and Luminescence of a New Series of Soluble Distyrylbenzenes Featuring Cyano Substituents at the Peripheral Rings", *Eur. J. Org. Chem.* (2001), in press
- ¹⁹ Yang, Y., Pei, Q., Heeger, A. J., "Efficient blue light-emitting diodes from a soluble poly(para-phenylene): internal field emission measurements of the energy gap in semiconducting polymers", *Synth. Met.* 78 (1996) 263-267
- ²⁰ Nguyen, T. Q., Kwong, R. C., Thompson, M. E., Schwartz, B. J., "Improving the performance of conjugated polymer-based devices by control of interchain interactions and polymer film morphology", *Appl. Phys. Lett.* 76(17) (2000) 2454-2456
- ²¹ Bartholomew, G. P., Bu, X., Bazan, G. C., "Preferential Cocrystallization among Distyrylbenzene Derivatives", *Chem. Mater* 12 (2000) 2311-2318
- ²² Bartholomew, G. P., Bazan, G. C., Bu, X., Lachicotte, R. J., "Packing Modes of Distyrylbenzene Derivatives", *Chem. Mater.* 12 (2000) 1422-1430
- ²³ van Hutten, P., Wildemann, J., Meetsma, A., Hadziioannou, G., "Molecular Packing in Unsubstituted Semiconducting Phenylenevinylene Oligomer and Polymer", *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 5910-5918
- ²⁴ Egelhaaf, H.-J., Bäuerle, P., Rauer, K., Hoffmann, V., Oelkrug, D., *J. Mol. Struct.* 293 (1993) 249
- ²⁵ Servet, B., Horowitz, G., Ries, S., Lagorsse, O., Alnot, P., Yassar, A., Deloffre, F., Srivastava, P., Hailaoui, R., Lang, P., Garnier, F., "Polymorphism and Charge Transport in Vacuum-Evaporated Sexithiophene Films", *Chem. Mater.* 6 (1994) 1809-1815
- ²⁶ Waragai, K., Akimichi, H., Hotta, S., Kano, H., "Charge transport in thin films of semiconducting oligothiophenes", *Phys. Rev. B.* 52(3) (1995) 1786-1792
- ²⁷ Akimichi, H., Waragai, K., Hotta, S., Kano, H., Sakaki, H., "Field effect transistors using alkyl substituted oligothiophenes", *Appl. Phys. Lett.*, 58(14) (1991) 1500-1502
- ²⁸ Hailaoui, R., Horowitz, G., Garnier, F., Arce-Bouchet, A., Laigre, L., El-Kassmi, A., Demanze, F., Kouki, F., "Improved Field-Effect-Mobility in Short Oligothiophenes: Quaterthiophene and Quinquethiophene", *Adv. Mat.* 9(5) (1997) 389-391
- ²⁹ Garnier, F., Hajlaoui, R., Yassar, A., Srivastava, P., *Science* 265 (1994) 1684

-
- ³⁰ Blatchford, J. W., Gustafson, T. L., Epstein, A. J., Vanden Bout, D. A., Higginns, D. A., Barbara, P. F., Fu, D.-K., Swager, T. M., MacDiarmid, A. G., "Spatially and temporally resolved emission from aggregates in conjugated polymers", *Phys. Rev. B* 54(6) (1996) R3683-R3686
- ³¹ Lemmer, U., Heun, S., Mahrt, R. F., Scherf, U., Hopmeier, M., Siegner, U, Göbel, E. O., Müllen, K., Bässler, H., "Aggregate fluorescence in conjugated polymers", *Chem. Phys. Lett.* 240 (1995) 373-378
- ³² Law, K.-Y., "Effect of Dye Aggregation on the Photogeneration Efficiency of Organic Photoconductors", *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 4226-4231
- ³³ Saito, T., Sisk, W., Kobayashi, T., Suzuki, S., Iwayanagi, T., "Photocarrier Generation Processes of Phthalocyanines Studied by Photocurrent and Electroabsorption Measurements", *J. Phys. Chem* 97 (1993) 8026-8031
- ³⁴ Mahrt, R. F., Pauck, T., Lemmer, U., Siegner, U., Hopmeier, M., Hennig, R., Bässler, H., Göbel, E. O., Haring Bolivar, P., Wegmann, G., Kurz, H., Scherf, U., Müllen, K., "Dynamics of optical excitations in a ladder-type π -conjugated polymer containing aggregate states", *Phys. Rev. B* 54(3) (1996) 1759-1765
- ³⁵ Oelkrug, D., Egelhaaf, H.-J., Gierschner, J., Tompert, A., "Electronic deactivation in single chains, nano-aggregates and ultrathin films of conjugated oligomers", *Synth. Met.* 76 (1996) 249-253
- ³⁶ Romanovskii, Y. V., Gerhard, A., Schweitzer, B, Personov, R. I., Bässler, H, "Delayed luminescence of the ladder-type methyl-poly(para-phenylene)", *Chem. Phys.* 249 (1999) 29-39
- ³⁷ Scurlock, R. D., Wang, B., Ogilby, P. R., Sheats, J. R., Clough, R. L., "Singlet Oxygen as a Reactive Intermediate in the Photodegradation of an Electroluminescent Polymer", *J. Am Chem. Soc* 117 (1995) 10194-10202
- ³⁸ Väterlein, C., Ziegler, B., Gebauer, W., Neureiter, H., Stoldt, M., Weaver, M. S., Bäuerle, P., Sokolowski, M., Bradley, D. D. C., Umbach, E., "Electrical conductivity and oxygen doping, of vapor-deposited oligothiophene films", *Synth. Met.* 76 (1996) 133-136
- ³⁹ Yan, M., Rothberg, L. J., Papadimitrakopoulos, F., galvin, M. E., Miller, T. M., "defect Quenching of Conjugated Polymer Luminescence", *Phys. Rev. Lett.* 73(5) (1994) 744-747
- ⁴⁰ Popovich, Z. D., Hor, A.-M., "Photoconductive Studies of Titanyl Phthalocyanine", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 228 (1993), 75-80
- ⁴¹ Rossi, L., Lanzani, G., Garnier, F., "Charged photoexcitations in thiophene-based molecular semiconductors", *Phys. Rev. B* 58(11) (1998) 6684-6687
- ⁴² Harrison, M. G., Grüner, J., Spencer, G. C. W., "Anakysis of the photocurrent action spectra of MEH-PPV polymer photodiodes", *Phys. ev. B.* 55(12) (1997) 7831--7849

-
- ⁴³ Moses, D., Okumoto, H., Lee, C. H., Heeger, A. J., Ohnishi, T., Nogushi, T., "Mechanism of carrier generation in poly(phenylene vinylene): Transient photoconductivity and photoluminescence at high electric fields", *Phys. Rev. B* 54(7) 4748-4753
- ⁴⁴ Moses, D., Dogariu, A., Heeger, A. J., "Ultrafast photoinduced charge generation in conjugated polymers", *chem. Phys. Lett.* 316 (2000) 356-360
- ⁴⁵ Davydov, A. S., "Theory of molecular Excitons", McGraw-Hill, New York 1962 (Übersetzung: Kasha, M., Oppenheimer, M.)
- ⁴⁶ Loutfy, R. O., Menzel, E. R., "Electron Donor and Acceptor Induced Fluorescence Quenching and Charge Carrier Photogeneration in X-Metal-Free Phthalocyanine", *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980), 4967-4970
- ⁴⁷ Popovich, Z. D., "A study of carrier generation in β -metal-free Phthalocyanine", *Chem. Phys.* 86 (1984), 311-321
- ⁴⁸ Popovich, Z. D., Menzel, E. R., "Electric Field-induced fluorescence quenching in organic photoconductors", *J. Chem. Phys.*, 71(12) (1979) 5090-5097
- ⁴⁹ Klessinger, M., Michl, J., "Excited States and Photochemistry of Organic Molecules", (1995) VCH New York, Weinheim
- ⁵⁰ Karelson, M., Zerner, M. C., *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 6949
- ⁵¹ Lüer, L., Moses, D., unveröffentlicht
- ⁵² Hesse, K., Schlettwein, D., "Spectroelectrochemical investigations on the reduction of thin films of hexadecafluorophthalocyaninatozinc (F₁₆PcZn)", *J. Electroanal. Chem.*, 476 (1999) 148-158
- ⁵³ Renak, M. L., Bartholomew, G. P., Wang, S., Ricatto, P. J., Lachicotte, R. J., Bazan, G. C., "Fluorinated Distyrylbenzene Chromophores: Effect of Fluorine Regiochemistry on Molecular Properties and Solid-State Organization", *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 7787-7799
- ⁵⁴ Noolandi, J., Hong, K. M., *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 3230
- ⁵⁵ Simon, J., Andre, J.J., "Molecular Semiconductors", Springer-Verlag Berlin 1985
- ⁵⁶ Pope, M., Swenberg, C.E., "Electronic Processes in Organic Crystals", Oxford University Press New York 1982
- ⁵⁷ Crank, J., "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford 1975
- ⁵⁸ Boutagy, J., Thomas, R., *Chem. Rev.* 74 (1974) 87-99
- ⁵⁹ Heck, R. F., in: "Organic Reactions", Dauben, W. G. et al. (Eds), John Wiley and Sons Inc. New York 1982
- ⁶⁰ Siegrist, A. E., Liechti, P., Meier, H. R., Weber, K., *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2521-2554
- ⁶¹ Garnier, F., Yassar, A., Hailaoui, R., Horowitz, G., Deloffre, F., Servet, B., Ries, S., Alnot, P., *J. Am. Chem. Soc.* 1993 115

-
- ⁶² Schmid, G.; Wilke, E.; Schlick, U.; Knecht, S.; Hanack, M., Substituent Effects in Soluble Phthalocyaninatoiron(II) Complexes, *J. Mater. Chem.*, **5(6)** (1995) 855-859
- ⁶³ Ortí, E., Piqueras, M. C., Crespo, R., Brédas, J. L., "Influence of Annellation on the Electronic Properties of Phthalocyanine Macrocycles), *Chem. Mater.* **1990**, 2, 110
- ⁶⁴ Harazono, T., Takagishi, I., "Solvent Effects on Electronic States of Phthalocyanines", *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **66** (1993) 1016-1023
- ⁶⁵ Chambrier, I.; Cook, M. J.; Helliwell, M.; Powell, A.K., X-Ray Crystal Structure of a Mesogenic Octa-substituted Phthalocyanine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 444-445
- ⁶⁶ Taube, R., *Z. Chem.* **1963(3)** 194
- ⁶⁷ Yamashita, A.; Maruno, T.; Hayashi, T., *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 12695-12701
- ⁶⁸ Cook, M. J.; , Thin film formulations of substituted phthalocyanines, *J. Mater. Chem.*, **6(5)** (1996) 677-689
- ⁶⁹ Yonehara, H.; Pac, C., Characterization and Photoconductive Properties of highly oriented thin films of Oxotitanium Phthalocyanine Prepared by Vacuum Deposition technique , *Mater. Res. Soc. Symp. Proc* , (1994) 301-307
- ⁷⁰ Schlettwein, D., Armstrong, N. R., *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 11771, und private Kommunikation mit D. Schlettwein während eines Vortrags am Institut für Physikalische Chemie, Universität Tübingen **1998**
- ⁷¹ Kortüm, G., Lachmann, H., "Einführung in die chemische Thermodynamik", Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach (Florida), Basel, **1981**
- ⁷² Tada, H.; Touda, H.; Takada, M.; Matsishige, K.; "Quasi-intrinsic semi-conducting state of titanil phthalocyanine Films under ultrahigh vacuum conditions, *App. Phys. Lett.*, **76(7)** **2000** 873-75
- ⁷³ Abdou, M. S. A., Orfino, F. P., Son, Y., Holdcroft, S., "Interaction of Oxygen with Conjugated Polymers: Charge Transfer Complex Formation with Poly(3-alkylthiophenes)", *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 4518-4524
- ⁷⁴ Yasunage, H., Kojima, K., Yohda, H., Takeya, K., *J. Phys. Soc. Jpn*. **37** (1974) 1024
- ⁷⁵ Rousseau, R., Ozarowski, A., Aroca, R., de A. Soares II, L., Trsic, M., " The electronic structure of metallated phthalocyanine-NO₂ Adducts", *J. Mol. Struct.*, **317(1994)** 287-297
- ⁷⁶ Minaev, B. F., Kukueva, V. V., "Configuration Interaction Study of the O₂-C₂H₄ Exciplex: Collision-induced Probabilities of spin-forbidden Radiative and Non-radiative Transitions", *J. Chem Soc. Far. Trans.* **90(11)** (1994) 1479-1486
- ⁷⁷ Dippel, O., Brandl, V., Bässler, H., Danieli, R., Zambioni, R., Taliani, C., "Energy-dependent branching between fluorescence and singlet exciton dissociation in sexithienyl thin films", *Chem. Phys. Lett*, **216** (3-6) (1993) 418-423
- ⁷⁸ Musser, M.E., Dahlberg, S.C., "Increasing the quantum efficiency of nickel Phthalocyanine films by oxygen adsorption", *Surf. Sci.*, **100** (1980) 605-612

-
- ⁷⁹ Yasunaga, H., Kasai, K., Takeya, K., "Oxygen induced Photoconductivity in Lead Phthalocyanine", *J. Phys. Soc. Jpn* 46(3) (**1979**) 839-845
- ⁸⁰ Cerrullo, G., Lanzani, G., De Silvestri, S., Egelhaaf, H.-J., Luer, L., Oelkrug, D., "Primary photoexcitations in oligophenylenevinylene thin films probed by femtosecond spectroscopy", *Phys. Rev. B*, 62(4) (**2000**) 2429-2436
- ⁸¹ Sobbi, K., Wöhrle, D., Schlettwein, D., "Photochemical Stability of various Porphyrines in Solution and as thin film electrodes", *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2** (**1993**) 481-488
- ⁸² Mauser, H., "Formale Kinetik", Bertelsmann Universitätsverlag Düsseldorf **1974**
- ⁸³ Landolt-Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik", Schäfer, K., Lax, E. (Herausgeber), 6. Auflage (**1960**) Springer-Verlag
- ⁸⁴ Darwent et. al., *Coord. Chem. Rev.*44 (**1982**), 83
- ⁸⁵ Wilkinson, F., Helman, W. P., Ross, A. P., "Rate Constants for the Decay and Reactions Of the Lowest Electronically Excited Singlet State of Molecular Oxygen in Solution. An Expanded and Revised Compilation", *J. Phys. Chem. Ref. Data* 24: (**1995**) 663-1021
- ⁸⁶ Luer, L., Egelhaaf, H.,-J., Oelkrug, D., *Synth. Met.* **2001**, zur Veröffentlichung angenommen
- ⁸⁷ Luer, L.; Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1996

Teile dieser Dissertation wurden bereits in folgenden Veröffentlichungen präsentiert:

H.-J. Egelhaaf, L. Lüer, D. Oelkrug, G. Winter, P. Haisch, M. Hanack, "Influence of Oxygen Doping on the Photoconductivity of p-Conjugated Molecules", *Synth. Met* 84(1997) 897-898

G. Winter, P. Haisch, M. Hanack, L. Lüer, H.-J. Egelhaaf, D. Oelkrug, , "Soluble Alkyl- and Alkoxy-Substituted Titaniumoxo Phthalocyanines: Synthesis and Photoconductivity", *Adv. Mat.* 9(4) (1997)316-321

D. Oelkrug, L. Lüer, H.-J. Egelhaaf, M. Hanack, P. Haisch, H. Heckmann, G. Winter, "Synthesis, photoconductivity and photostability of soluble titaniumoxo phthalocyanines and -naphthalocyanines", *SPIE* 3144 (1997) 3

L. Lüer, H.-J. Egelhaaf, D. Oelkrug, "(Photo)conductivity of conjugated oligomer films: mobile charge carrier formation by oxygen", *Opt.Mat.* 9(1998)454-460

G. Winter, H. Heckmann, P. Haisch, W. Eberhardt, M. Hanack, L. Lüer, H.-J. Egelhaaf, D. Oelkrug, "Study pf Substituent Effects on the Photoconductivity of Soluble 2,(3)- and 1,(4)-Substituted Phthalocyaninato and Naphthalocyaninato Titanium(IV) Oxides", *J.Am.Chem.Soc.* 120(45),1998 11663-11673

J. Gierschner, L. Lüer, D. Oelkrug, E. Musuoglu, B. Behnisch, M. Hanack, "Preparation and optical properties of oligophenylenevinylene / perhydrotriphenylene inclusion compounds", *Adv. Mat.* 12(10) 2000 757-761

P. Martinez-Ruiz, B. Behnisch, M. Hanack, L.Lüer, D. Oelkrug, "Tuning of Photo-and Electroluminescence of new soluble, PPV-analogous short-chain compounds with naphthalene moieties", *Chem. Eur. J.*,6(8) 2000 1294-1301

H.-J. Egelhaaf, L. Lüer, A. Tompert, P. Bäuerle, K. Müllen, D. Oelkrug, "Fluorescence Anisotropy And Rotational Diffusion of Polyene-like molecules in solution", *Synth. Met.* 115 2000, 63-68

G. Cerullo, G. Lanzani, S. De Silvestri, H.-J. Egelhaaf, L. Lüer, D. Oelkrug, "Primary photoexcitations in oligophenylenevinylene thin films probed by femtosecond spectroscopy", *Phys.Rev.B*, 62(4) 2000 2429-2436

D. Oelkrug, J. Gierschner, H.-J. Egelhaaf, L. Lürer, A. Tompert, K. Müllen, U. Stalmach, H. Meier, " Evolution of optical absorption from small oligomers to ideally conjugated PPV and MEH-PPV polymers", *Synth. Met* **2001**, im Druck

L. Lürer, H.- J. Egelhaaf, D. Oelkrug, "Photoconductivity in ultrathin oligophenylenevinylene films during vapor deposition", *Synth. Met* **2001**, im Druck

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, E. Bayer, H. Bertagnolli, M. Brendle, H. Eckstein, G. Gauglitz, J. Gelinek, F. Gönnenwein, W. Göpel, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, D. Hoffmann, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, P. Krauß, D. Krug, G. Lanzani, E. Lindner, I.-P. Lorenz, H. A. Mayer, D. Moses, K. Müller, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, E. Plies, H. Pommer, H. Rau, K.-D. Schierbaum, V. Schurig, F.F. Seelig, B. Speiser, H. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, Ch. Ziegler

Lebenslauf

- 20.Sep.1965 geboren als Sohn des Optikers Jürgen Lürer und der Sachbearbeiterin Jutta Lürer in Leutkirch im Allgäu
- Aug. 1976 - Jul. 1985 Besuch des Gymnasiums in Leutkirch. Abschluss mit der Allgemeinen Hochschulreife (Note 1,8)
- Jul. 1985 - Dez. 1985 Arbeit als Nachhilfelehrer. Betreuung von Schülern der gymnasialen Oberstufe. Fächer: Mathematik, Physik, Chemie.
- Jan. 1986 - Mär. 1986 Wehrdienst in der Grüntenkaserne in Sonthofen / Allgäu als ABC-Abwehrsoldat.
- Apr. 1987- Mär. 1996 Studium Chemie/Diplom an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen. Abschluss mit Diplom (Note 2): Thema der Diplomarbeit: "Optische und photoelektrische Untersuchungen an Oxotitanyl-Phthalocyaninen"
- Jan. 1994- Jan. 2001 Arbeit als Datenbank-Administrator in der Arbeitsgruppe Gauglitz / Institut für Physikalische Chemie: Programmierung und Pflege mehrerer Datenbank-Projekte für administrative Zwecke.
- Apr. 1996- Jan. 2001 Promotion an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Institut f. Physikalische Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Oelkrug
- Aug. 1999 Praktikumsaufenthalt bei Prof. Moses am IPOS (Leiter: Prof. Heeger) in Santa Barbara.
- Mär. 2000 Praktikumsaufenthalt bei Prof. Lanzani am Politecnico di Milano / Italien

