

Technische Universität Chemnitz
Fakultät für Naturwissenschaften
Professur Theoretische Physik - Simulation neuer Materialien



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

Masterarbeit

vorgelegt von

B. Sc. Robin Silligmann

Bestimmung von intermolekularen Übergangsraten in
Abhängigkeit der geometrischen Freiheitsgrade mittels
first principles Methoden

Betreuer: Prof. Dr. Florian Günther
Dr. Fabian Teichert

Gutachter: Prof. Dr. Angela Thränhardt
Prof. Dr. Sibylle Gemming

Chemnitz, 30. März 2023

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	5
1.1	Motivation.....	5
1.2	Ziele	5
1.3	Überblick.....	6
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Marcus-Transfer-Theorie	7
2.1.1	Fragment-Orbital-Methode.....	9
2.1.2	Reorganisationsenergie	9
2.1.3	Kopplungselement.....	10
2.2	Elektronenstruktur- und Dichtefunktionaltheorie	11
2.3	Dichtefunktionalbasiertes Tight-Binding	12
2.3.1	DFTB1	13
2.3.2	DFTB2	14
2.3.3	Parameter	15
2.3.4	Dispersion.....	16
3	Ergebnisse	17
3.1	Reorganisationsenergie	18
3.1.1	Methoden und Parameter	18
3.1.2	Zinkporphyrin	19
3.2	Kopplungselement	22
3.2.1	Methode und Parameter	22
3.2.2	Referenzrechnung	24
3.2.3	Einfluss der Parameter.....	25
3.2.4	Zinkporphyrin	27
3.3	Bestimmung von stabilen Anordnungen.....	29
3.3.1	Methoden	29
3.3.2	Z-Minimum-Suche.....	30
3.3.3	Monte-Carlo-Suche	33
3.4	Statistische Betrachtung der Kopplungselemente.....	35
3.4.1	Methode und Parameter	35
3.4.2	Ergebnisse	36

3.5	Berechnung der Übergangsraten.....	38
4	Zusammenfassung und Ausblick	39
4.1	Zusammenfassung.....	39
4.2	Ausblick	39
V	Literaturverzeichnis.....	40
VI	Abbildungsverzeichnis	43
VII	Tabellenverzeichnis.....	44
	Eidesstattliche Erklärung	45
	Anhang I - Generierung der unkomprimierten Parametersätze	46

1 Einleitung

1.1 Motivation

Organische Halbleiter gewinnen zunehmend an Bedeutung für elektronische Anwendungen aufgrund ihrer elastischen, flexiblen, potenziell auch transparenten Eigenschaften im Vergleich zu ihren anorganischen Gegenstücken. Darüber hinaus sind die elektrischen Eigenschaften dieser Stoffe aufgrund der Vielzahl an möglichen Materialkombinationen oder Änderungsmöglichkeiten in deren molekularen Struktur in einem weiten Bereich einstellbar, was ein breites Anwendungsgebiet ermöglicht. Organische Halbleiter werden bereits häufig in Transistoren, Solarzellen oder organischen Displays eingesetzt.

Die Untersuchung des Einflusses von Veränderungen der verwendeten Materialien oder der Materialstruktur auf die elektrischen Eigenschaften eines organischen Halbleiters ist noch immer ein aktuelles Gebiet der Forschung. Ein Ansatz zur Untersuchung dieses Einflusses sind Monte-Carlo-Simulationen von individuellen Ladungsträgern in makroskopischen Proben des betrachteten Materials. Die Moleküle des Materials werden in einer bestimmten Struktur, z.B. in einem Gitter, angeordnet. Die Ladungsträger sind an einzelnen Molekülen lokalisiert und bewegen sich durch das Material, indem sie von durch Hoppingprozesse von einem Molekül auf ein Benachbartes springen. Durch die Analyse der Bewegung der Ladungsträger können wichtige Größen wie die Driftgeschwindigkeit und Mobilität der Ladungsträger oder die Leitfähigkeit des Materials bestimmt werden.

Um die elektrischen Eigenschaften korrekt bestimmen zu können, ist es für die Simulation der Ladungsträgerbewegung wichtig, die Wahrscheinlichkeiten für solche Hopping-Übergänge zu kennen. Diese Übergangsraten hängen sowohl von der elektronischen Struktur der Moleküle als auch von ihrer geometrischen Anordnung ab. Die geometrische Anordnung umfasst dabei verschiedene stabile Konfigurationen, in denen sich die Moleküle zueinander einfinden können, aber auch statistische Auslenkungen aus diesen stabilen Konfigurationen. Letzteres umfasst kleine Verschiebungen und/oder Verkippungen der Moleküle aus deren Gleichgewichtslage.

1.2 Ziele

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, die Übergangsraten zu bestimmen, die als Grundlage für die oben beschriebene Monte-Carlo-Simulationen dienen sollen. Die Übergangsraten sollen hierbei direkt aus der elektronischen Struktur der Moleküle abgeleitet werden. Außerdem sollen die Auswirkungen der geometrischen Anordnung im Detail untersucht werden, um deren Einfluss auf die Übergangsraten zu bestimmen.

In dieser Arbeit wird die Marcus-Theorie für Ladungsträgertransfer verwendet, um die Übergangsraten zu berechnen. Die dafür benötigten molekülspezifischen Parameter werden mithilfe der Elektronenstrukturmethode des Dichtefunktionalbasierten Tight-Binding

(DFTB) bestimmt. Außerdem wird der Einfluss geometrischer Unordnung betrachtet, um abschließend daraus eine statistische Verteilung der Übergangsraten zu ermitteln.

In der aktuellen Forschung wird eine Materialkombinationen aus Zinkporphyrin und PCBM als vielversprechend für den Einsatz in organischen Solarzellen betrachtet. Die vorliegende Arbeit zielt darauf ab, eine Verteilung der Übergangsraten für das Molekül Zinkporphyrin zu bestimmen.

1.3 Überblick

Diese Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Das zweiten Kapitel umfasst eine Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen, die für die Berechnungen in dieser Arbeit von Bedeutung sind. Der erste Abschnitt widmet sich der Marcus-Theorie und den zugrundeliegenden Näherungen, die bei der Bestimmung der Übergangsraten Anwendung finden. Anschließend wird ein Überblick über die verwendete Elektronenstrukturmethode DFTB (Dichtefunktionalbasiertes Tight-Binding) gegeben.

Im dritten Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen dargestellt und diskutiert. Dabei wird das Molekül Zinkporphyrin unter Verwendung der Methoden betrachtet, die im zweiten Kapitel vorgestellt wurden. Abschnitt 1 und 2 befassen sich mit dem grundlegenden Vorgehen zur Bestimmung der molekülspezifischen Parameter, die in die Berechnung der Übergangsraten eingehen. In Abschnitt 3 wird nach stabilen Konfigurationen, in denen sich zwei Zinkporphyrin-Moleküle bevorzugt zueinander anordnen. In Abschnitt 4 wird eine statistische Betrachtung durchgeführt, um die Auswirkungen geringfügiger Abweichungen von diesen Anordnungen auf die elektronische Kopplung der Moleküle zu untersuchen. Schließlich werden in Abschnitt 5 die Ergebnisse der vorherigen Abschnitte verwendet, um die Übergangsraten zwischen zwei Zinkporphyrin-Molekülen zu bestimmen.

Im letzten Kapitel erfolgt eine Zusammenfassung der Arbeit und eine Bewertung der Ergebnisse. Dabei wird auf mögliche Probleme bei der Durchführung und Interpretation der Berechnungen hingewiesen. Des Weiteren wird ein Ausblick auf potenzielle zukünftige Forschungsarbeiten gegeben, die auf Erkenntnissen der vorliegenden Arbeiten aufbauen können.

2 Theoretische Grundlagen

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Ermittlung von Übergangsraten von Ladungsträgern zwischen organischen Molekülen. Die Grundlage für die Berechnung bildet die Marcus-Theorie. Die dafür notwendigen mikroskopischen Informationen über die elektronische Struktur der Moleküle sollen mittels der Dichtefunktionalbasiertem Tight-Binding (DFTB) bestimmt werden. Im ersten Abschnitt wird ein Überblick über die Marcus-Modell des Ladungsträgertransfers gegeben. Anschließend folgt eine Erläuterung von Elektronenstrukturmethoden. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf die Methode DFTB gelegt, da diese für die Rechnungen in dieser Arbeit verwendet wird.

2.1 Marcus-Transfer-Theorie

In dieser Arbeit werden Ladungsträgerübergänge zwischen zwei organischen Molekülen untersucht. Dabei wird angenommen, dass zwischen beiden Molekülen nur ein geringer Überlapp der Molekülorbitale vorliegt und diese somit nur eine schwache elektronische Kopplung aufweisen. Ein Elektron kann sich innerhalb eines Moleküls frei bewegen. Aufgrund der schwachen Kopplung ist aber der Übergang relativ unwahrscheinlich. Folglich bedeutet das, dass das Elektron stets nur in einem der beiden Teilsysteme bzw. Molekülen lokalisiert ist. Der Übergang von einem Molekül zum nächsten wird als Hoppingprozess bezeichnet.

Während das Elektron auf einem Teilsystem lokalisiert ist, ist seine Bewegung deutlich schneller als die Bewegung der Atomkerne. Die Geometrie des Moleküls kann also als gleichbleibend betrachtet werden. Allerdings kann sich die Geometrie des Moleküls während eines Hoppingübergangs durch die Änderung des elektrischen Feldes, die damit einhergeht, ändern. Für die Betrachtung des Ladungstransfers müssen also ebenfalls die Änderung der Molekülgeometrien berücksichtigt werden.

Für die Beschreibung eines solchen Elektronentransfers mit Einfluss von Geometrieänderungen wurde von R.A. Marcus eine Theorie [1, 2, 3] entwickelt, für die er später mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet wurde. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über diese Theorie gegeben werden. [4]

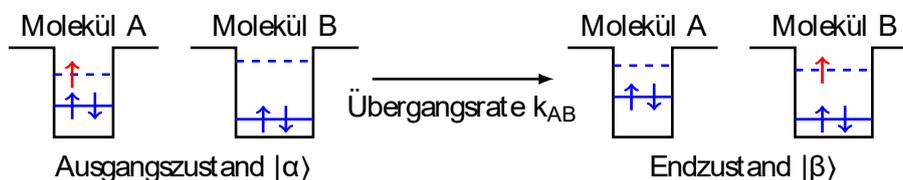


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Ladungsträgertransfers

Ein Ladungstransfer durch Hopping beinhaltet das Überspringen eines Ladungsträgers (Elektronen oder Löcher) von einem Molekül A auf ein Molekül B. Das System geht dabei von einem Ausgangszustand $|\alpha\rangle$ (Ladungsträger befindet sich an Molekül A) zu dem Endzustand $|\beta\rangle$ (Ladungsträger an Molekül B) über. Ein solcher Übergang kann nur erfolgen, wenn beide Zustände die gleiche Energie aufweisen.

Da die Kopplung zwischen den Molekülen schwach ist, kann diese als Störung zu dem Fall von nicht-interagierenden Molekülen betrachtet werden. Die Berechnung der Übergangsraten kann so mit Hilfe Fermis goldener Regel erfolgen:

$$k_{AB} = \frac{2\pi}{\hbar} \int f(\vec{R}) |\langle \alpha | \hat{H}' | \beta \rangle|^2 \delta(E^A(\vec{R}) - E^B(\vec{R})) d^{3N} \vec{R} \quad (2.1)$$

Hier sind E^A und E^B die Energien der Zustände, bei denen sich das Elektron auf Molekül A bzw. B befindet. \vec{R} beschreibt die Konfiguration der Atome beider Moleküle; $f(\vec{R})$ ist die temperaturabhängige Wahrscheinlichkeit, das System in Konfiguration \vec{R} vorzufinden. \hat{H}' beschreibt die elektronische Kopplung zwischen beiden Systemen. N ist die Anzahl an Atomen in beiden Molekülen.

Das System besitzt in beiden Zuständen $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ jeweils eine energetisch optimale Geometrie \vec{R}^α bzw. \vec{R}^β . Die Energie der Zustände setzt sich zusammen aus der Energie dieser Gleichgewichtsgeometrie und der Energie der Molekülschwingungen bzw. der Auslenkungen aus der Gleichgewichtsgeometrie. Diese Schwingungsenergien können mit harmonischen Potentialen approximiert werden. Die Energie der beiden Zustände kann dann wie folgt ausgedrückt werden:

$$E^{\alpha/\beta}(\vec{R}) = E^{\alpha/\beta}(\vec{R}^{\alpha/\beta}) + \frac{\omega_{\text{vib}}^2}{2} (\vec{R} - \vec{R}^{\alpha/\beta})^2 \quad (2.2)$$

Wobei ω_{vib} die Vibrationsfrequenz beschreibt. Hierbei wird vereinfacht angenommen, dass die Energie der Geometrieauslenkungen durch nur eine einzige Vibrationsfrequenz beschrieben wird.

Weiterhin wird angenommen, dass die Wahrscheinlichkeit, das System in einer bestimmten Konfiguration \vec{R} zu finden, einer Boltzmann-Verteilung folgt:

$$f(\vec{R}) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E(\vec{R})}{k_B T}} \quad \text{mit} \quad Z = \int e^{-\frac{E(\vec{R})}{k_B T}} d^{3N} \vec{R} \quad (2.3)$$

Damit kann das Integral in Gleichung (2.1) gelöst werden und man erhält die sogenannte Marcus-Formel:

$$k_{AB} = |H_{AB}|^2 \sqrt{\frac{\pi}{\hbar^2 k_B T \lambda}} e^{-\frac{(\Delta E - \lambda)^2}{4\lambda k_B T}} \quad (2.4)$$

Die Marcus-Formel beinhaltet drei Parameter, die von der Struktur der beiden Moleküle abhängig sind. Diese drei Parameter sind das elektronische Kopplungselement H_{AB}

$$H_{AB} = \langle \alpha | \hat{H}_{AB}(\vec{R}^*) | \beta \rangle, \quad (2.5)$$

die Reorganisationsenergie λ :

$$\lambda = \frac{\omega_{\text{vib}}^2}{2} (\vec{R}^\alpha - \vec{R}^\beta)^2 = E^\beta(\vec{R}^\alpha) - E^\beta(\vec{R}^\beta), \quad (2.6)$$

und die Energiedifferenz der beiden Zustände ΔE :

$$\Delta E = E^\alpha(\vec{R}^\alpha) - E^\beta(\vec{R}^\beta) \quad (2.7)$$

Die Marcus Theorie bietet den großen Vorteil, komplexe Dynamiken während eines Ladungsträgerübergangs durch drei Parameter zu beschreiben. Alle drei Parameter können durch quantenmechanische Elektronenstrukturmethoden berechnet werden. In den folgenden Abschnitten werden diese Parameter noch einmal detaillierter betrachtet.

2.1.1 Fragment-Orbital-Methode

Die Berechnung der drei Parameter kann insbesondere bei großen Molekülen sehr rechenaufwändig werden, da sie für Geometrien berechnet werden müssen, die beide Moleküle beinhalten. Dieser Ansatz wäre daher für große Moleküle nicht praktisch. Eine Alternative ist der Fragment-Orbital-Ansatz [5, 6, 7]. Dabei wird das System in zwei oder mehr, nicht miteinander interagierende Teilsysteme bzw. Fragmente aufgeteilt. Für den Fall von Ladungstransfer zwischen zwei Molekülen werden jeweils das Donor- und Akzeptormolekül als Fragmente festgelegt. Die relevanten Größen werden dann jeweils nur für die isolierten Fragmente berechnet. Die Größen für das Gesamtsystem können dann wieder aus den Fragmentgrößen rekonstruiert werden.

Im Rahmen der Fragment-Orbital-Methode werden sämtliche Wechselwirkungen zwischen den isolierten Fragmenten vernachlässigt. Für den Fall schwach gekoppelter Moleküle ist diese Näherung jedoch gerechtfertigt, da die Wechselwirkungen innerhalb der Moleküle in der Regel deutlich stärker sind als die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen.

2.1.2 Reorganisationsenergie

Die Reorganisationsenergie beschreibt die Energie, die notwendig ist, um das System aus der Gleichgewichtsgeometrie von Zustand $|\alpha\rangle$ in die Gleichgewichtsgeometrie von Zustand $|\beta\rangle$ zu überführen. Eine hohe Reorganisationsenergie deutet darauf hin, dass sich die Geometrie bei einem Ladungstransfer signifikant ändert, was einen Transferprozess unwahrscheinlicher macht.

Im Rahmen des Fragment-Orbital-Ansatzes können die Reorganisationsenergien für jedes Fragment einzeln bestimmt werden. Hierfür werden zunächst die Gleichgewichtsgeometrien eines Moleküls für den neutralen (\vec{R}_0) und für den geladenen Zustand ($\vec{R}_{\pm 1}$) ermittelt. Aus diesen Geometrien lassen sich jeweils zwei Reorganisationsenergien pro Fragment berechnen:

$$\lambda_0^{\pm 1} = E_0(\vec{R}_{\pm 1}) - E_0(\vec{R}_0) \quad \text{und} \quad \lambda_{\pm 1}^0 = E_{\pm 1}(\vec{R}_0) - E_{\pm 1}(\vec{R}_{\pm 1}) \quad (2.8)$$

Der obere Index der Reorganisationsenergie bezeichnet die verwendete Gleichgewichtsgeometrie; der untere Index entspricht der Gesamtladung des Systems. Konkret gibt $\lambda_0^{\pm 1}$ die Energie an, die erforderlich ist, um das neutrale Molekül von der neutralen Geometrie in die geladene Geometrie zu überführen. Entsprechend beschreibt $\lambda_{\pm 1}^0$ der Energie, die notwendig ist, um das geladene Molekül aus der neutralen Geometrie wieder in die Gleichgewichtsgeometrie des geladenen Zustands zu bringen. Ein negatives Vorzeichen der Ladung gibt die Reorganisationsenergien für die Elektronenleitung an, während ein positives Vorzeichen dementsprechend die Löcherleitung beschreibt. Die Reorganisationenergien der

einzelnen Fragmente können wieder genutzt werden, um die Reorganisationsenergie des Gesamtsystems zu bestimmen.

Die gesamte Geometrie des Systems setzt sich aus den Fragmentgeometrien zusammen:

$$\vec{R}^\alpha = (\vec{R}_{\pm 1}^{(A)}, R_0^{(B)}) \quad \text{und} \quad \vec{R}^\beta = (\vec{R}_0^{(A)}, R_{\pm 1}^{(B)}) \quad (2.9)$$

Die Energie des gesamten Systems erhält man aus der Summe der Energien der Fragmente:

$$E^\alpha(\vec{R}^\alpha) = E_{\pm 1}^{(A)}(\vec{R}_{\pm 1}^{(A)}) + E_0^{(B)}(R_0^{(B)}) \quad \text{und} \quad E^\beta(\vec{R}^\beta) = E_0^{(A)}(\vec{R}_0^{(A)}) + E_{\pm 1}^{(B)}(R_{\pm 1}^{(B)}) \quad (2.10)$$

Für die Reorganisationsenergie des Gesamtsystems gilt dann:

$$\lambda = [E_{\pm 1}^{(A)}(\vec{R}_0^{(A)}) - E_{\pm 1}^{(A)}(\vec{R}_{\pm 1}^{(A)})] + [E_0^{(B)}(R_{\pm 1}^{(B)}) - E_0^{(B)}(R_0^{(B)})] = \lambda_{\pm 1}^0{}^{(A)} + \lambda_0^{\pm 1}{}^{(B)} \quad (2.11)$$

Diese setzt sich zusammen aus der Energie, um das geladene Molekül A aus geladener in die neutrale Geometrie zu bringen ($\lambda_{\pm 1}^0{}^{(A)}$), und die Energie, um das neutrale Molekül B aus in dessen geladene Geometrie zu bringen ($\lambda_0^{\pm 1}{}^{(B)}$). Da bei einem Ladungstransfer beide Prozesse zur gleichen Zeit stattfinden, ergibt sich die Reorganisationsenergie des Gesamtsystems zur Summe dieser beiden Energien.

2.1.3 Kopplungselement

Das Kopplungselement beschreibt den Grad der Kopplung zwischen beiden Molekülen. Es ist definiert als der Hamiltonische Überlapp der Wellenfunktionen der Zustände $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$:

$$H_{AB} = \langle \alpha | \hat{H}_{AB} | \beta \rangle \quad (2.12)$$

Das Kopplungselement enthält die meisten mikroskopischen Informationen des Systems.

Im Rahmen des Fragment-Orbital-Ansatzes kann die Wellenfunktion des Gesamtsystems aus den Wellenfunktionen der Fragmente konstruiert werden. Im Gegensatz zur Verwendung der Orbitale des Gesamtsystems werden die Orbitale der isolierten Fragmente $\psi_i^{(A/B)}$ berechnet und als Slater-Determinante zu einer Gesamtwellenfunktion zusammengesetzt:

$$|\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_A + N_B + 1}} \det \left(|\psi_1^{(A)}\rangle, \dots, |\psi_{N_A}^{(A)}\rangle, |\psi_{N_A+1}^{(A)}\rangle, |\psi_1^{(B)}\rangle, \dots, |\psi_{N_B}^{(B)}\rangle \right) \quad (2.13)$$

$$|\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_A + N_B + 1}} \det \left(|\psi_1^{(A)}\rangle, \dots, |\psi_{N_A}^{(A)}\rangle, \quad , |\psi_1^{(B)}\rangle, \dots, |\psi_{N_B}^{(B)}\rangle, |\psi_{N_B+1}^{(B)}\rangle \right) \quad (2.14)$$

Diese Gleichungen betrachten einen Elektronenleitungsvorgang. Hier sind $N_{A/B}$ die Anzahl der Elektronen in Molekül A bzw. B. $\phi_i^{(A/B)}$ sind die Orbitale der isolierten Moleküle. Das zusätzliche Elektron besetzt im Zustand $|\alpha\rangle$ das $N_A + 1$ -te Orbital des Moleküls A. Nach dem Leitungsvorgang besetzt es dann das $N_B + 1$ -te Orbital des Moleküls B.

Der Hamiltonoperator \hat{H}_{AB} des Gesamtsystems kann als Summe von Ein-Teilchen-Operatoren \hat{h}_i geschrieben werden, die jeweils nur auf ein Elektron i des Systems wirken.

Unter Verwendung dieser Ein-Teilchen-Hamiltonoperatoren kann mit Hilfe der Slater-Condon-Regeln der Ausdruck für das Kopplungselement reduziert werden auf [6, 8, 9]:

$$H_{AB} = \left\langle \psi_{N_A+1}^{(A)} \left| \hat{h} \right| \psi_{N_B+1}^{(B)} \right\rangle = \left\langle \psi_{\text{LUMO}}^{(A)} \left| \hat{h} \right| \psi_{\text{LUMO}}^{(B)} \right\rangle \quad (2.15)$$

Damit wurde das Integral über die gesamte Wellenfunktionen reduziert auf ein Integral über die Grenzorbitale der beiden Moleküle. Für den Fall der Elektronenleitung wird das Kopplungselement durch das Hamiltonintegral der LUMO-Wellenfunktionen beider Moleküle berechnet. Für die Löcherleitung sind es analog die HOMO-Wellenfunktionen:

$$H_{AB} = \left\langle \psi_{N_A}^{(A)} \left| \hat{h} \right| \psi_{N_B}^{(B)} \right\rangle = \left\langle \psi_{\text{HOMO}}^{(A)} \left| \hat{h} \right| \psi_{\text{HOMO}}^{(B)} \right\rangle \quad (2.16)$$

Der Hamiltonoperator \hat{H}_{AB} muss für die Übergangsgeometrie \vec{R}^* ausgewertet werden. Die Übergangsgeometrie enthält sowohl die Geometrien der einzelnen Fragmente als auch deren relative geometrische Anordnung zueinander. Da die Übergangsgeometrie in der Regel unbekannt ist, müssen an dieser Stelle weitere Näherungen angewendet werden. Auf diese wird im Abschnitt 3.2.1 genauer eingegangen.

2.2 Elektronenstruktur- und Dichtefunktionaltheorie

Zur Berechnung der Parameter der Marcus-Theorie werden Informationen über die elektronische Struktur der Moleküle benötigt. Diese Arbeit verwendet dazu die Methode des Dichtefunktionalbasiertem Tight-Bindings (DFTB). In folgendem Abschnitt werden kurz Grundlagen zu Elektronenstrukturverfahren und zur Dichtefunktionaltheorie (DFT) wiederholt, bevor im nächsten Abschnitt darauf aufbauend die DFTB-Methode detaillierter betrachtet wird.

Die Hauptaufgabe von Elektronenstrukturverfahren ist das Bestimmen der Wellenfunktion $|\psi\rangle$ und Energie der Elektronen in einem System. Aus diesen können alle weiteren physikalischen Eigenschaften des Systems berechnet werden.

Zur Bestimmung der Wellenfunktion muss die Schrödinger-Gleichung des Systems gelöst werden. Da die Masse der Atomkerne mehrere Größenordnungen größer ist als die der Elektronen, ist es ausreichend, die Gleichung nur für die Elektronen zu lösen, da die Kerne im Vergleich zu den Elektronen als stationär angesehen werden können. Die resultierende stationäre Schrödinger-Gleichung für ein System mit N_e Elektronen lautet wie folgt:

$$\left[\sum_i^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\vec{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.17)$$

Es gibt eine Vielzahl von Methoden, diese Gleichung zu lösen. Eine davon ist die Dichtefunktionaltheorie [10, 11]. Anstatt die Wellenfunktion $\Psi(\vec{r})$ direkt zu bestimmen, versucht DFT die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ des Systems zu berechnen. Diese ist wie folgt definiert:

$$\rho(\vec{r}) = \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_N \quad (2.18)$$

Die Dichtefunktionaltheorie basiert auf den Hohenberg-Kohn Theoremen [12]. Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem besagt, dass die Grundzustandswellenfunktion und alle weiteren Größen als Funktional der Elektronendichte ausgedrückt werden können. Die Gesamtenergie als Funktional der Elektronendichte ausgedrückt lautet:

$$E[\rho] = V[\rho] + T[\rho] + U[\rho] + E_{nucl} \quad (2.19)$$

Die Gesamtenergie setzt sich aus der kinetischen Energie T , der potenziellen Energie V der Elektronen im Kernpotential, der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen U und der Energie der Kernabstoßungen E_{nucl} zusammen. Das zweite HK-Theorem sagt aus, dass es nur eine Elektronendichte gibt, die diese Gesamtenergie minimiert. Diese Elektronendichte entspricht der Grundzustands-Elektronendichte des Systems.

Eine Möglichkeit zur Berechnung der Grundzustandsdichte sind die Kohn-Sham-Gleichungen [13]. Dabei wird das Mehrelektronenproblem auf ein Ein-Elektronensystem reduziert. Das Ein-Elektronen-System hat ein effektives Potential V_{eff} , welches die gleiche Elektronendichte produziert, wie das äquivalente Mehrelektronenproblem:

$$V_{eff} = V_{Kern} + V_{Hartree} + V_{XC} \quad (2.20)$$

Die Elektronendichte kann berechnet werden als Summe über die Beträge der Ein-Elektronen-Wellenfunktionen (die sogenannten Kohn-Sham-Orbitale $\psi^{KS}(\vec{r})$):

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i \in occ.} |\psi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \quad (2.21)$$

Daraus erhält man die Eigenwertgleichung für das Ein-Elektronen-Problem:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (2.22)$$

Gleichungen (2.20), (2.21) und (2.22) sind die sogenannten Kohn-Sham-Gleichungen.

Die Gesamtenergie des Systems kann dann wie folgt ausgedrückt werden.

$$E^{DFT} = \sum_{i \in occ.} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + \int V_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + E_{XC} + E_{Kern} \quad (2.23)$$

Diese berechnet sich aus der Summe über die Orbitalenergien der besetzten Kohn-Sham-Orbitale ε_i . Zusätzlich werden weitere Terme abgezogen, die die Doppelzählung der Elektron-Elektron- und der Austausch-Wechselwirkungen korrigieren.

2.3 Dichtefunktionalbasiertes Tight-Binding

Dichtefunktionalbasiertes Tight-Binding [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20] (DFTB) ist eine Methode, die auf der Dichtefunktionaltheorie basiert. Um schnellere Berechnungen zu ermöglichen und auch große Moleküle zu berücksichtigen, werden eine Reihe von Vereinfachungen eingeführt.

Im Gegensatz zu DFT werden die Integrale nicht während der Laufzeit berechnet, sondern aus vorberechneten Parameterdateien eingelesen. Der Vorteil gegenüber anderen empirischen Elektronenstrukturmethoden wie der Hückel-Methode und dem Tight-Binding ist, dass deutlich weniger empirische Parameter benötigt werden, da die DFTB-Parameter direkt aus DFT-Rechnungen generiert werden können.

2.3.1 DFTB1

Dichtefunktionalbasiertes Tight-Binding basiert auf Kohn-Sham-DFT. Im Folgenden sollen kurz die Näherungen erläutert werden, die verwendet werden, um die DFTB-Methode zu erhalten.

Die erste DFTB-Näherung besteht darin, dass die Elektronendichte als Überlagerung einer Referenzdichte $\rho_0^{(\alpha)}$ und eine Dichtefluktuations $\delta\rho^{(\alpha)}$ ausgedrückt wird. Beide Dichten werden als sphärische Verteilungen um ein Atom α herum modelliert:

$$\rho^{(\alpha)} = \rho_0^{(\alpha)} + \delta\rho^{(\alpha)} \quad (2.24)$$

Die Gesamtdichte ergibt sich als Superposition aller atomzentrierten Dichteverteilungen.

Ähnlich wie die Dichte wird auch das effektive Potential als Superposition sphärischer, atomzentrierter Terme geschrieben, die von der Elektronendichte der jeweiligen Atome abhängen:

$$V_{\text{eff}}[\rho_0] = \sum_{\alpha} V_{\text{eff}}^{(\alpha)}[\rho_0^{(\alpha)}(\vec{r}_{\alpha})] \quad \text{mit} \quad \vec{r}_{\alpha} = \vec{r} - \vec{R}_{\alpha} \quad (2.25)$$

Diese Änderungen auf die DFT-Energie-Formel (2.23) angewendet, erhält man:

$$E^{\text{DFTB}} = \sum_{i \in \text{occ.}} \langle \psi_i | \hat{H}[\rho_0] | \psi_i \rangle + \overbrace{E_{\text{Hartree}} + E_{\text{XC}} - \int V_{\text{xc}}[\rho_0] \rho_0(\vec{r}) \mathbf{d}^3\vec{r} + E_{\text{Kern}}}^{E_{\text{rep}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\delta\rho(\vec{r})\delta\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \mathbf{d}^3\vec{r} \mathbf{d}^3\vec{r}' + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\delta^2 E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})\delta\rho(\vec{r}')} \Big|_{\rho_0} \mathbf{d}^3\vec{r} \mathbf{d}^3\vec{r}'}_{E_2} \quad (2.26)$$

Der erste Term entspricht der Energie der besetzten Kohn-Sham-Orbitale des Referenzsystems mit der Referenzdichte. Die nächsten vier Terme entsprechen denen aus der DFT-Formulierung. Diese werden als repulsive Energie E_{rep} zusammengefasst. Diese wird häufig als Summe eines paarweise, abstoßenden Repulsivpotentials V_{rep} zwischen den Atomen ausgedrückt [21]:

$$E_{\text{rep}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} V_{\text{rep}}(|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|) \quad (2.27)$$

Die Terme in Zeile 2 von Gleichung (2.26) beschreiben den Einfluss der Dichtefluktuations $\delta\rho$. Diese Terme werden nur in DFTB zweiter Ordnung verwendet und werden im nächsten Abschnitt genauer betrachtet.

In DFTB wird in der Regel ein LCAO-Ansatz (linear combination of atomic orbitals) verwendet. Dabei werden die Kohn-Sham-Orbitale ψ_i^{KS} als eine Linearkombination atomzentrierter Basisfunktionen ϕ_μ ausgedrückt:

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.28)$$

Im Gegensatz zu DFT wird in DFTB nur ein minimales Set aus Basisfunktionen verwendet, welches nur die Orbitale der äußeren Atomschalen beinhaltet.

Der LCAO-Ansatz führt zu einem generalisiertem Eigenwert-Matrix-Problem, das gelöst werden kann, um die Basisexpansionskoeffizienten $c_{\nu i}$ der Orbitale und die zugehörigen Energien $\varepsilon_i^{\text{DFTB}}$ zu erhalten:

$$\sum_{\nu} H_{\mu\nu}^{\text{DFTB}} c_{\nu i} = \varepsilon_i^{\text{DFTB}} \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu i} \quad (2.29)$$

Dabei sind $H_{\mu\nu}^{\text{DFTB}}$ die DFTB-Hamiltonmatrix, und $S_{\mu\nu}$ die Überlappmatrix:

$$H_{\mu\nu}^{\text{DFTB}} = \left\langle \phi_{\mu} \left| \hat{T} + \sum_{\alpha} \hat{V}_{\text{eff}}^{(\alpha)} \right| \phi_{\nu} \right\rangle \quad \text{und} \quad S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle \quad (2.30)$$

Die Berechnung der Hamilton-Integrale erfordert streng genommen die Superposition der Potentiale aller Atome des Systems. In DFTB wird jedoch eine Näherung vorgenommen, in der alle Drei-Zentren-Terme vernachlässigt und nur die Potentiale der beiden Atome, an denen die Orbitale ϕ_{μ} und ϕ_{ν} zentriert sind, überlagert werden. Durch diese Näherung erhalten die Matrix-Elemente die folgende Form:

$$H_{\mu\nu}^{\text{DFTB1}} = \begin{cases} \varepsilon_{\mu} & , \mu = \nu \\ \left\langle \phi_{\mu}^{(\alpha)} \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{eff}}^{(\alpha)}[\rho^{(\alpha)}] + V_{\text{eff}}^{(\beta)}[\rho^{(\beta)}] \right| \phi_{\nu}^{(\beta)} \right\rangle & , \alpha \neq \beta \end{cases} \quad (2.31)$$

Die Diagonalelemente ε_{μ} entsprechen der Energie des Orbitals ϕ_{μ} des isolierten Atoms. Die Nicht-Diagonalelemente beschreiben die paarweisen Wechselwirkungen der Orbitale von zwei Atomen. Hierbei werden lediglich die Effektivpotentiale der beteiligten Atome berücksichtigt. Diese Zwei-Zentren-Integrale hängen nur vom Abstand der Atome ab und können für verschiedene Elementpaarungen als Funktion des Abstands vor der eigentlichen DFTB-Rechnung kalkuliert und tabelliert werden.

Für die erste DFTB-Näherung (DFTB1) muss lediglich das Eigenwertproblem (2.29) gelöst werden.

2.3.2 DFTB2

In der zweiten Ordnung von DFTB [17, 20] werden nun zusätzlich die Energieterme zweiter Ordnung E_2 berücksichtigt. Diese sind von den Dichtefluktuationen $\delta\rho$ abhängig. Die Dichtefluktuationen werden als sphärische, atomzentrierte Funktionen modelliert. Oft werden diese mit exponentiell abnehmender Elektronendichte modelliert; ähnlich Slater-Orbitalen:

$$\delta\rho^{(\alpha)} \approx \Delta q^{(\alpha)} \frac{\tau_{\alpha}^3}{8\pi} e^{-\tau_{\alpha}|\vec{r}-\vec{R}_{\alpha}|} \quad (2.32)$$

Der Vorfaktor $\Delta q^{(\alpha)} = q^{(\alpha)} - q_0^{(\alpha)}$ entspricht der Ladungsänderung bezüglich der Ladungsverteilung des Referenzsystems $q_0^{(\alpha)}$. Die Ladung am Atom $q^{(\alpha)}$ kann durch die Mulliken-Population [22] abgeschätzt werden:

$$q^{(\alpha)} = \sum_{i \in \text{occ.}} \sum_{\mu \in \alpha} \sum_{\beta} \sum_{v \in \beta} c_{\mu i} c_{v i} \langle \phi_{\mu}^{(\alpha)} | \phi_v^{(\beta)} \rangle \quad (2.33)$$

Die Integrale in E_2 aus Formel (2.26) beschreiben die Energien der Elektronischen Wechselwirkungen, die durch die Dichtefluktuationen verursacht werden. Für Fluktuationen der Form (2.32) können die Integrale analytisch gelöst werden. Der Energieterm zweiter Ordnung lautet dann:

$$E^2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \Delta q^{(\alpha)} \Delta q^{(\beta)} \gamma^{\alpha\beta} (\tau_{\alpha}, \tau_{\beta}, R_{\alpha\beta}) \quad (2.34)$$

Hierbei ist $\gamma^{\alpha\beta}$ eine analytische Funktion, welche nur vom Abstand der Atome $R_{\alpha\beta}$ und der Exponenten der Dichteverteilung $\tau_{\alpha/\beta}$ abhängen. Diese Exponenten sind hauptsächlich abhängig von der jeweiligen Atomart und werden in der Regel mit DFT vorberechnet und tabelliert.

Für DFTB zweiter Ordnung erhält man nun einen zusätzlichen Term in der Hamiltonmatrix:

$$H_{\mu\nu}^{DFTB2} = H_{\mu\nu}^{DFTB1} + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_{\xi} (\gamma_{\alpha\xi} + \gamma_{\beta\xi}) \Delta q_{\xi} \quad (2.35)$$

Die Ladungsfluktuationen Δq_{ξ} hängen von den Mulliken-Ladungen ab, die wiederum von den Orbitalkoeffizienten c_{vi} abhängig sind. Aufgrund dieser wechselseitigen Abhängigkeit muss das Eigenwertproblem (2.29) selbst-konsistent gelöst werden. Daher wird DFTB zweiter Näherung oft als SCC-DFTB (self-consistent-charge DFTB) bezeichnet.

2.3.3 Parameter

Für die Anwendung von DFTB sind zwei Arten von Parametern erforderlich: Zum einen die Matrixelemente der Hamilton- und Überlappmatrix und zum anderen die Form der Repulsiv-Potentiale.

Die Matrixelemente beinhalten rein elektronische Anteile und können vollständig mittels DFT-Rechnungen bestimmt werden. Dabei werden die DFT-Gleichungen für ein isoliertes Atom gelöst, um dessen Atomorbitale und -Energien zu bestimmen:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{eff}}[\rho^{\text{Atom}}] + \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right] \phi_{\mu} = \varepsilon_{\mu} \phi_{\mu} \quad (2.36)$$

In der Regel wird diesen Rechnungen ein harmonisches Kompressionspotential hinzugefügt [23]. Dieses Potential bewirkt, dass die Wellenfunktionen mit zunehmendem Abstand zum Kern schneller abnehmen und so langreichweitigen Wechselwirkungen abschwächen, was zu effizientere und stabilere Rechnungen führen soll. Der Kompressionsradius r_0 gibt dabei die Stärke des Abfalls an und wird häufig so gewählt, dass er dem Doppelten des kovalenten Radius des Atoms entspricht [15].

Zur Berechnung der Matrixelemente werden zwei Atome auf einen Abstand r zueinander gebracht und eine Integration über die Orbitale der beiden Atome durchgeführt. Hierbei werden nur die Integrationen über Orbitale der Valenzschale durchgeführt. Die Inneren Schalen gehen als Pseudopotentialen in die Rechnungen ein. Dieser Vorgang wird für verschiedene Atomabstände durchgeführt, sodass am Ende die Integrale als Funktion des Abstands r vorliegen. Dieser Vorgang wird für alle Elementpaarungen durchgeführt und die Ergebnisse werden in sogenannten Slater-Koster-Dateien gespeichert, aus denen die Integrale während der Berechnung ausgelesen werden können.

Der zweite Teil der Parameter ist das Repulsivpotential. Das Repulsivpotential wird typischerweise durch ein Polynom dargestellt. Die Koeffizienten des Polynoms werden dabei so angepasst, dass die resultierenden Energien mit DFT-Referenzrechnungen oder experimentellen Daten übereinstimmen. Dabei müssen geeignete Referenzsysteme gewählt werden, die Atome in ähnlichen chemischen Umgebungen beschreiben, in der sie später in der DFTB-Rechnung betrachtet werden sollen.

2.3.4 Dispersion

Die Ladungsverteilung an Atomen bzw. Molekülen kann fluktuieren, sodass diese zeitweise keine symmetrische Ladungsverteilung aufweisen. Der dadurch entstehende Dipol kann mit Dipolen an benachbarten Molekülen wechselwirken, was als London-Kraft oder Dispersionswechselwirkung bezeichnet wird. Obwohl diese in der DFTB-Formulierung nicht direkt berücksichtigt werden, stellen sie einen wichtigen Beitrag zur Gesamtenergie von zwischenmolekularen Wechselwirkungen dar. Deshalb wird oft eine zusätzliche empirische Van-der-Waals Korrektur zur DFTB-Energie addiert. Eine mögliche Form, diese Korrektur zu formulieren, besteht darin, ein Lennard-Jones-artiges Potential zu verwenden, um die Dispersionswechselwirkungen zu beschreiben [24]. Die Stärke der Wechselwirkung $U_{\alpha\beta}$ zwischen zwei Atomen α und β kann dann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$U_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} d_{ij} \left[-2 \left(\frac{r_{ij}}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_{ij}}{r} \right)^{12} \right] & , r \geq \frac{r_{ij}}{\sqrt[6]{2}} \\ U_0 - U_1 r^5 - U_2 r^{10} & , r < \frac{r_{ij}}{\sqrt[6]{2}} \end{cases} \quad (2.37)$$

Dabei ist r der Abstand der Atome i und j . Für große Distanzen werden die Wechselwirkungen mit der Form eines Lennard-Jones-Potentials modelliert. Für dieses werden zwei Parameter benötigt: Die Van-der-Waals-Distanz r_{ij} und die Potentialtiefe d_{ij} . Hierfür werden oft die Universal-Force-Field-Parameter (UFF) verwendet [25].

Für kleine Distanzen werden die Wechselwirkungen über ein Polynom angenähert. Die Koeffizienten U_0 , U_1 und U_2 werden so bestimmt, dass sich ein glatter Übergang ergibt. Die gesamte Dispersionsenergie wird dann als Summe über alle paarweisen Beiträge berechnet:

$$E_{\text{Disp}} = \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta}(|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|) \quad (2.38)$$

3 Ergebnisse

Das Ziel dieser Arbeit ist die Ermittlung einer Methode zur Berechnung von elektronischen Übergangsraten zwischen zwei organischen Molekülen. Die Grundlagen zur Berechnung wurden bereits im vorigen Kapitel erläutert und sollen nun praktisch eingesetzt werden, um die Übergangsraten zwischen zwei Zinkporphyrin-Molekülen zu ermitteln.

Das allgemeine Vorgehen sieht wie folgt aus: Zunächst sollen Methoden implementiert werden, die auf Basis von Elektronenstrukturrechnungen die Parameter für die Marcus-Gleichung berechnen sollen: die Reorganisationsenergie und die Kopplungselemente.

Anschließend sollen die stabilen Anordnungen von Zinkporphyrin-Molekülen untersucht werden, um zu bestimmen, in welchen geometrischen Konfigurationen sie am wahrscheinlichsten anzutreffen sind. Für diese Konfigurationen sollen dann die Einflüsse kleiner Geometrieabweichungen auf die elektronischen Kopplungselemente bestimmt werden.

Zum Schluss werden die dabei erhaltenen Ergebnisse verwendet, um die Übergangsraten zu liefern, die dann als Basis für Monte-Carlo-Simulationen von Halbleitern dienen können.

Alle Elektronenstrukturrechnungen in dieser Arbeit wurden mittels SCC-DFTB durchgeführt. Dazu wurde das Softwarepaket dftb+ [26] verwendet. Die verwendeten Parameter werden bei den jeweiligen Rechnungen näher erläutert.

3.1 Reorganisationsenergie

Die Reorganisationsenergie gibt die Energie der Geometrieverzerrung an, die durch das Vorhandensein einer zusätzlichen Ladung verursacht wird.

3.1.1 Methoden und Parameter

Zur Berechnung der Reorganisationsenergien werden die Geometrien der isolierten Moleküle in deren jeweiligen neutralen und für die einfach geladenen Zustände optimiert. Daraus ergeben sich die drei Gleichgewichtsgeometrien \vec{R}_0 , \vec{R}_{+1} und \vec{R}_{-1} . Abbildung 2 veranschaulicht schematisch die Energien in verschiedenen Geometrien und Ladungszuständen. Obwohl die Moleküle eine große Anzahl interner Freiheitsgrade besitzen, werden diese hier zur Vereinfachung auf eine Achse reduziert. Für jeden Ladungszustand des Moleküls werden die Energien bei den drei Gleichgewichtsgeometrien berechnet, wobei man sieben relevante Punkt-Energien erhält.

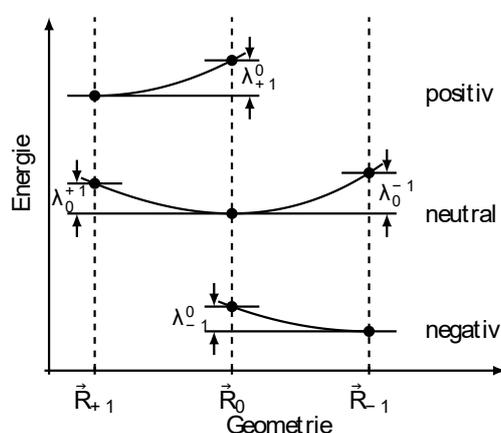


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Energien in Abhängigkeit der Geometrie und für verschiedene Ladungszustände des Moleküls

Aus diesen Energien können nun für jedes Molekül vier verschiedene Reorganisationsenergien bestimmt werden:

$$\begin{aligned}\lambda_{\pm 1}^0 &= E_{\pm 1}(\vec{R}_0) - E_{\pm 1}(\vec{R}_{\pm 1}) \\ \lambda_0^{\pm 1} &= E_0(\vec{R}_{\pm 1}) - E_0(\vec{R}_0)\end{aligned}\quad (2.1)$$

Tabelle 1: Parameter für Berechnung der Reorganisationsenergien

Parametersatz	Mio-1-1 [17] [27] [28]
Toleranz für SCC-Ladungsänderungen	1.0e-7
Toleranz für Maximalen Kraftgradienten	0.5e-06 Hartree/Bohr
Schalen-Besetzung	Fermi-Verteilung bei 300 K
Dispersions-Korrektur	keine

Die Bestimmung der optimalen Geometrien erfolgt durch die Geometrieoptimierungsmethode, die in der Software dftb+ implementiert ist. Hierbei wird ausgehend von einer Startgeometrie die nächste lokale, energetisch günstigste Geometrie bestimmt. Es ist da-

bei wichtig, die Startgeometrie so zu wählen, dass das gewünschte lokale Minimum erreicht wird. Die Optimierung wird so lange fortgesetzt, bis die größte Kraftkomponente, die auf ein Atom wirkt, unter einer bestimmten Toleranz liegt.

3.1.2 Zinkporphyrin

Das Zinkporphyrinmolekül, wie es in dieser Arbeit betrachtet wird, besteht aus der namensgebenden Porphyrinringgruppe mit einem zentralen Zinkatom. Es besitzt vier Seitengruppen: zwei gegenüberliegende TDPP-Gruppen (Thiophen-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol), die

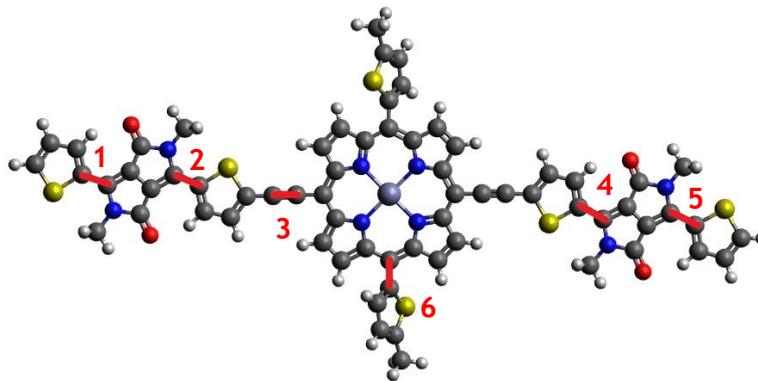


Abbildung 3: Zinkporphyrin. Konfigurationen durch Drehungen um die markierten Bindungen

über eine dreifachgebundene Kohlenstoffgruppe mit dem Thiophen verbunden sind, und zwei mit Methylgruppen abgesättigte Thiophenringe. Porphyrin und die TDPP-Gruppen haben eine planare Struktur, während die beiden Thiophenringe aus der Ebene herausgedreht sind.

Das vorliegende Zinkporphyrin-Molekül kann aufgrund seiner Struktur eine Vielzahl isomerer Formen annehmen. Durch Rotation bestimmter Bindungen, können verschiedene Konfigurationen des Moleküls erzeugt werden. In Abbildung 3 sind diese Bindungen markiert. Bindungen 1 bis 5 können um jeweils 180° rotiert werden, um wieder zu stabilen Konfigurationen zu führen. Bindung 6 bezeichnet die Bindung zwischen Porphyrin und einem der aus der Ebene verkippten Thiophenring. Diese Bindung bietet vier stabile Einstellmöglichkeiten. Die Schwefelatome dieser Thiophene können sowohl in x- als auch in z-Richtung, in die jeweils gleiche oder entgegengesetzte Richtungen zeigen.

Insgesamt ergeben sich somit 128 einzigartige Konfigurationen, von denen jede eine mögliche Gleichgewichtsgeometrie darstellt, in der sich das Molekül bei einem Ladungstransfer befinden kann. Es werden daher im weiteren Verlauf alle dieser Konfigurationen als Startgeometrie für eine Optimierungen verwendet, um die jeweiligen Reorganisationsenergien zu berechnen.

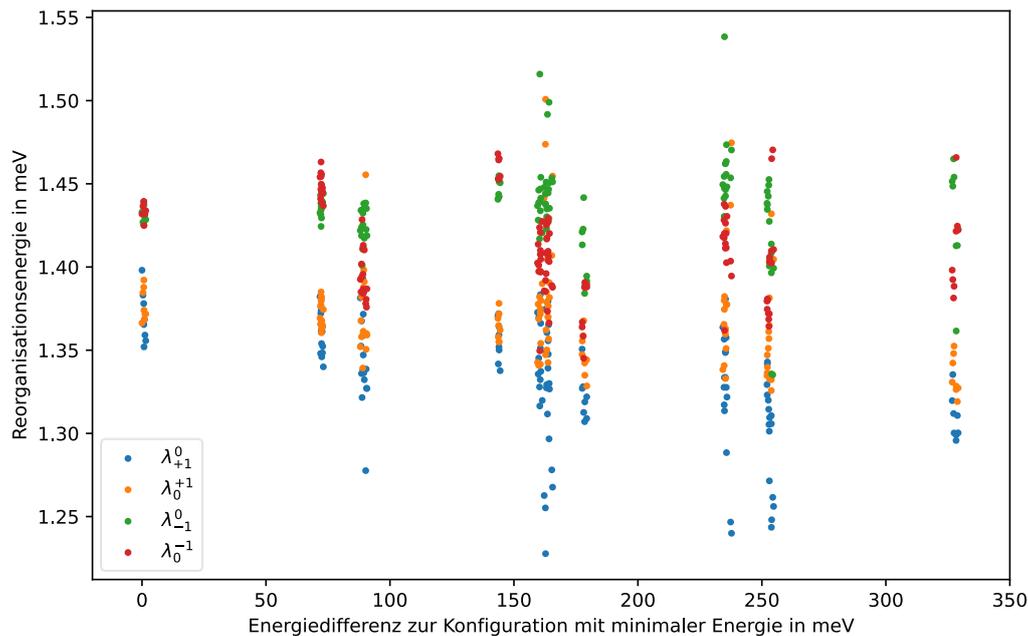


Abbildung 4: Reorganisationsenergien für Konfigurationen des Zinkporphyrins in Abhängigkeit der Gesamtenergien der Konfigurationen

Die Abbildung 4 zeigt die berechneten Reorganisationsenergien für die oben beschriebenen 128 Konfigurationen in Abhängigkeit der Gesamtenergie des Moleküls. Es zeigt sich, dass die Konfigurationen in neun Gruppen aufgeteilt werden können, die nahezu identische Energien aufweisen. Die Ausrichtungen der Thiophenringe der TDPP-Gruppen, die durch Drehen der Bindungen 1, 2, 4 und 5 verändert werden können, haben den größten Einfluss auf die Energie einer Konfiguration. Die niedrigsten Energien treten auf, wenn die Schwefelatome aller Thiophene von den Sauerstoffatomen des DPP abgewandt sind. Eine Drehung der Ringe, sodass einzelne Schwefelatome in Richtung der Sauerstoffatome zeigen, führt zu einer Erhöhung der Energie des Moleküls. Dabei ist zu beachten, dass eine Drehung der inneren Thiophenringe um die Bindungen 2 oder 4 einen höheren Energieaufwand (ca. 85 meV) erfordert als eine Drehung der äußeren Ringe um Bindung 1 oder 5 (ca. 70 meV). Die Ausrichtung der Thiophenringe bestimmt somit die neun Gruppen von Konfigurationen.

Dabei ist zu beachten, dass die Energie, die für eine Drehung eines Thiophenrings benötigt wird, ungefähr 150 meV beträgt. Es kann bei der Herstellung des organischen Halbleiters vorkommen, dass sich die Moleküle auch in energetisch ungünstigeren Konfigurationen einfinden. Aufgrund der Energiebarriere ist es unwahrscheinlich, dass sich durch thermische Bewegung eine Konfiguration in eine andere übergeht. Um die Übergangsraten vollständig zu berechnen, müssen daher alle Konfigurationen in die Berechnung einbezogen werden.

Die ermittelten Reorganisationsenergien haben sehr geringe Werte im Bereich von 1.3 bis 1.5 meV. Dies ist in erster Linie auf die Größe des Zinkporphyrinmoleküls zurückzuführen. Eine zusätzliche Ladung würde sich über das gesamte Molekül verteilen, was nur geringe lokale Ladungsänderungen und damit kleine Geometrieverzerrungen zur Folge hätte.

Die Zugehörigkeit der Konfiguration zu einer bestimmten Gruppe zeigt einen Einfluss auf die Berechneten Reorganisationsenergien. So zeigen Konfigurationen mit gedrehten äußeren Ringen haben im Vergleich mit solchen mit gedrehten inneren Ringen höhere Reorganisationsenergien. Dies wird anhand des Unterschieds der Reorganisationsenergien zwischen der zweiten Gruppe (äußerer Ring gedreht) und der dritten Gruppe (innerer Ring gedreht) besonders deutlich. Die Unterschiede sind jedoch insgesamt gering.

Weiterhin ist erkennbar, dass die Reorganisationsenergien für die negativ geladenen Zustände (λ_{-1}^0 bzw. λ_0^{-1}) größer sind als die der positiven Zustände (λ_{+1}^0 bzw. λ_0^{+1}).

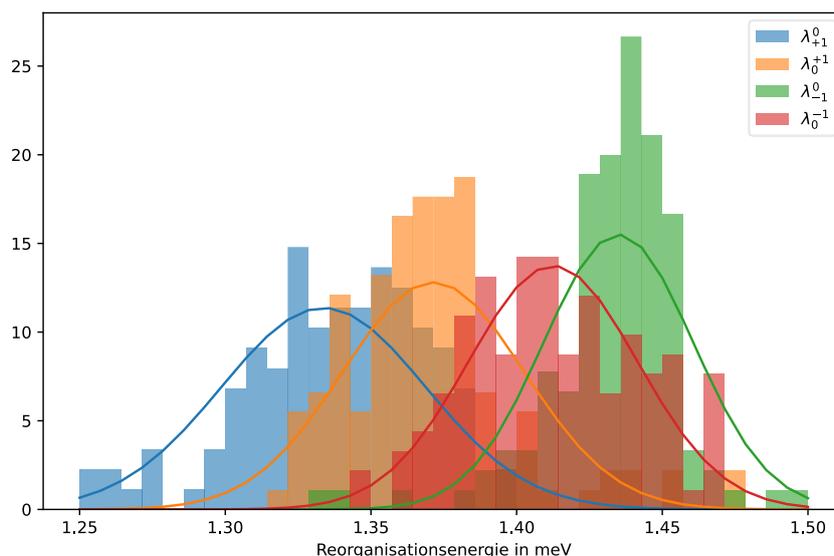


Abbildung 5: Verteilung der Reorganisationsenergien

Aufgrund der Näherungen, die in der DFTB-Methode verwendet werden, ist es fraglich, ob die hier berechneten Reorganisationsenergien der einzelnen Konfigurationen mittels DFTB präzise genug bestimmt werden können. Aus diesem Grund wird im Folgenden ein Modell angenommen, bei dem die Reorganisation durch eine Normalverteilung angenähert werden. Die für dieses Modell gefitteten Energiewerte (s. Tabelle 2) werden dann für weitere Berechnungen verwendet.

Tabelle 2: Gefittete Werte für die Reorganisationsenergien

	Reorganisationsenergien [meV]	
λ_{+1}^0	1,333	$\pm 0,035$
λ_0^{+1}	1,371	$\pm 0,031$
λ_{-1}^0	1,434	$\pm 0,025$
λ_0^{-1}	1,412	$\pm 0,029$

3.2 Kopplungselement

Das Kopplungselement beschreibt die Stärke der elektronischen Kopplung zwischen den Molekülen und ist ausschlaggebend für die Größe der Übergangsraten. In der Fragment-orbitalnäherung wird das Kopplungselement als der hamiltonische Überlapp der Grenzorbitale beider Moleküle definiert:

$$H_{AB} = \left\langle \psi_{\text{HOMO/LUMO}}^{(A)} \left| \hat{h} \right| \psi_{\text{HOMO/LUMO}}^{(B)} \right\rangle \quad (3.2)$$

3.2.1 Methode und Parameter

Für die Bestimmung der Kopplungselemente ist daher die Form der Orbitale beider Moleküle von zentraler Bedeutung. Im Folgenden werden dafür die Kohn-Sham-Orbitale, welche durch die DFTB-Rechnung bestimmt werden, verwendet. Diese sind in Basisdarstellung:

$$\psi^{(A/B)} = \sum_i c_i^{(A/B)} \phi_i^{(A/B)} \quad (3.3)$$

Die Basisfunktionen $\phi_i^{(A/B)}$ sind die an den Atomen des jeweiligen Moleküls A bzw. B zentriert. $c_i^{(A/B)}$ sind deren jeweilige Basisexpansionskoeffizienten. Mit dem Hamiltonoperator in Basisdarstellung h_{ij} und den Basiskoeffizienten $c_i^{(A/B)}$ kann dann das Kopplungselement über ein Matrixprodukt berechnet werden:

$$H_{AB} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} h_{ij} \cdot c_i \cdot c_j \quad (3.4)$$

Dabei werden für die Summation über i nur über die Basisfunktionen von Molekül A und für die Summation über j alle Basisfunktionen des Moleküls B berücksichtigt. Durch diese Vorgehensweise werden daher nur die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen betrachtet.

Die Berechnung der Orbitalkoeffizienten erfolgt durch DFTB-Berechnungen der isolierten Fragmente. Für einen Ladungstransfer von Molekül A nach Molekül B müssten die Orbitale von Molekül A unter Berücksichtigung des dort befindlichen, zusätzlichen Ladungsträgers berechnet werden. Bei Systemen mit einer großen Anzahl Elektronen können jedoch die Fluktuationen der Ladungsdichte bei Einbringen einer zusätzlichen Ladung als vernachlässigbar angesehen werden. Für die Näherung ist es also ausreichend, die neutralen Zustände beider Moleküle zu betrachten.

Um das Kopplungselement korrekt zu bestimmen, muss der Hamiltonoperator für die Übergangsgeometrie beider Moleküle konstruiert werden. Da die genaue Geometrie am Zeitpunkt des Ladungstransfers unbekannt ist, werden an dieser Stelle die neutralen Geometrien beider Moleküle verwendet. Diese Näherung ist besonders für große Moleküle, bei denen eine zusätzliche Ladung nur zu kleinen Geometrieverzerrungen führt, gerechtfertigt.

Die Übergangsgeometrie beinhaltet nicht nur Informationen über die Geometrien der einzelnen Moleküle, sondern auch deren geometrische Ausrichtung zueinander. Hierfür wurde ein eigenes Skript verwendet, um beliebige Anordnungen der Moleküle zu erzeugen.

Die Fragmentorbitalmethode sieht eigentlich vor, dass zur Bildung der Hamiltonmatrix die überlagerten Ladungsdichten der isolierten Fragmente verwendet werden. Stattdessen wird im Folgendem dafür eine Ladungsdichte verwendet, die mittels eines DFTB-Selbstkonsistenz-Zyklus für das gesamte System berechnet wurde.

Da in der Berechnung des Kopplungselements nur die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen betrachtet werden, sind die herkömmlichen DFTB-Parametersätze ungeeignet, da diese unter Verwendung eines Kompressionspotentials erzeugt wurden, welches langreichweitigen Wechselwirkungen stark unterdrückt. Daher müssen spezielle Parametersätze eingesetzt werden, die ohne Kompressionspotential erzeugt wurden und somit die Wechselwirkungen über große Abstände korrekt abbilden. Für die Berechnung der Molekülorbitale der isolierten Fragmente ist dies nicht erforderlich, da hierbei nur die kurzreichweitigen intramolekularen Wechselwirkungen eine Rolle spielen. Der Einfluss der verwendeten Parametersätze auf die Kopplungselemente wird im Abschnitt 3.2.3 näher betrachtet.

Das genaue Vorgehen bei der Berechnung der Kopplungselemente ist wie folgt: Zunächst werden die Basisexpansionskoeffizienten der Grenzorbitale c_i für die isolierten Fragmente mit komprimierten Parametersätzen berechnet. Anschließend werden die Geometrien der Moleküle in einer beliebigen geometrischen Anordnung kombiniert und die Ladungsdichte des Gesamtsystems wird berechnet, um damit mit der die Hamiltonmatrix des Gesamtsystems h_{ij} zu konstruieren. Hierbei werden nun die unkomprimierten Parametersätze verwendet. Mit den Basiskoeffizienten und der Hamiltonmatrix können dann unter Verwendung der Gleichungen (3.4), (3.6) die Kopplungselemente berechnet werden.

Tabelle 3: Verwendete Parameter zur Berechnung der Kopplungselemente

	Basiskoeffizienten	Hamilton- und Überlappmatrix
Geometrie	Einzelnes Molekül	Kombinierte Geometrien
Parametersatz	Mio-1-1 (mit Kompression)	Unkomprimierte Parameter
SCC-Toleranz	1.0e-7	1.0e-7

Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Orbitale der isolierten Fragmente keine Eigenfunktionen des Hamiltonoperators des Gesamtsystems sind und somit nicht orthogonal zueinander sind. Um die Nicht-Orthogonalität im Kopplungselement zu korrigieren, kann eine Löwdin-Transformation [29, 30] verwendet werden. Durch diese Transformation erhält man ein korrigiertes Kopplungselement:

$$\tilde{H}_{AB} = \frac{H_{AB} - \frac{1}{2}(\epsilon_A + \epsilon_B)S_{AB}}{1 - S_{AB}^2} \quad (3.5)$$

Dabei sind $\epsilon_{A/B}$ die Eigenenergien der Grenzorbitale der jeweiligen isolierten Moleküle und S_{AB} gibt den Überlapp der Grenzorbitale an, der analog zum Kopplungselement als Matrixprodukt berechnet werden kann:

$$S_{AB} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} s_{ij} \cdot c_i \cdot c_j \quad (3.6)$$

Wobei s_{ij} den Orbitalüberlapp der Basisfunktionen zwischen den beiden Molekülen angibt.

Die Kopplungselemente sind im Allgemeinen vorzeichenbehaftet. Da die Übergangsrate vom Betragsquadrat des Kopplungselementes abhängt (s. Gleichung (2.4)), werden im Folgenden nur die Beträge der Kopplungselemente betrachtet.

3.2.2 Referenzrechnung

Zur Validierung des oben beschriebenen Verfahrens wurden die Kopplungselemente für zwei gestapelte Thiophenringe berechnet und mit DFT-Referenzwerten [31] verglichen.

Dazu wurden zwei Thiophen-Moleküle in einem z-Abstand von 3,5 Angström übereinander angeordnet und gegeneinander in x-, y- und z-Richtung verschoben sowie um die z-Achse gedreht. Die Kopplungselemente wurden dann jeweils in Abhängigkeit einer dieser Freiheitsgradänderungen dargestellt.

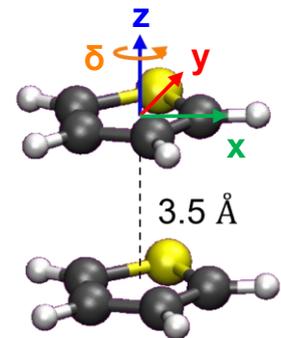


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Thiophene

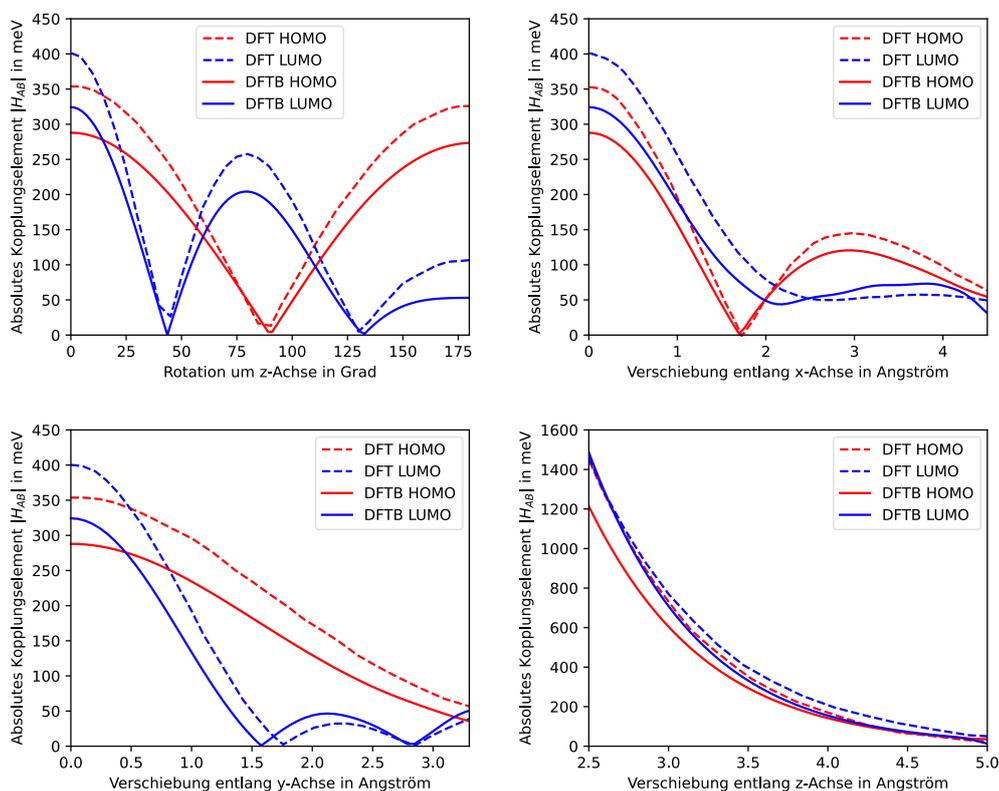


Abbildung 7: Abhängigkeit der Kopplungselemente von Rotation um z-Achse und Verschiebungen in Raumrichtungen x,y,z. Vergleich der eigenen Berechnungen (DFTB) mit DFT-Referenzrechnungen (DFT)

Die Ergebnisse der Referenzrechnung sind in

Abbildung 7 dargestellt. Es zeigt sich, dass die eigenen Rechnungen die qualitativen Verläufe der DFT-Rechnung sehr gut widerspiegeln. Quantitativ sind die Werte der DFTB-Rechnung etwa um einen Faktor 0,8 kleiner als die Vergleichswerte. Wenn diese Werte zur Berechnung der Übergangsraten verwendet werden, könnten die Übergangsraten unter-

geschätzt werden. Es wäre daher eine Möglichkeit, die mit DFTB bestimmten Kopplungselemente mit einem Korrekturfaktor zu multiplizieren, um diese Abweichungen auszugleichen.

3.2.3 Einfluss der Parameter

In der Berechnung der Kopplungselemente wird zur Bestimmung der Hamiltonmatrix ein unkomprimierter Parametersatz verwendet. Da die üblichen, komprimierten Parameter laut Gleichung (2.36) mit Kompressionspotential berechnet wurden, werden Wechselwirkungen über Reichweiten, die in der Größenordnung der Kompressionsradien und darüber liegen, stark unterdrückt. Die Kompressionsradien sind häufig so gewählt, dass sie den doppelten des kovalenten Radius der Atome entsprechen, und liegen üblicherweise im Bereich von 2 bis 3 Angström. Für Atomabstände größer als der Kompressionsradius ist zu erwarten, dass die Parameterwerte stark von den tatsächlichen Integralwerten abweichen.

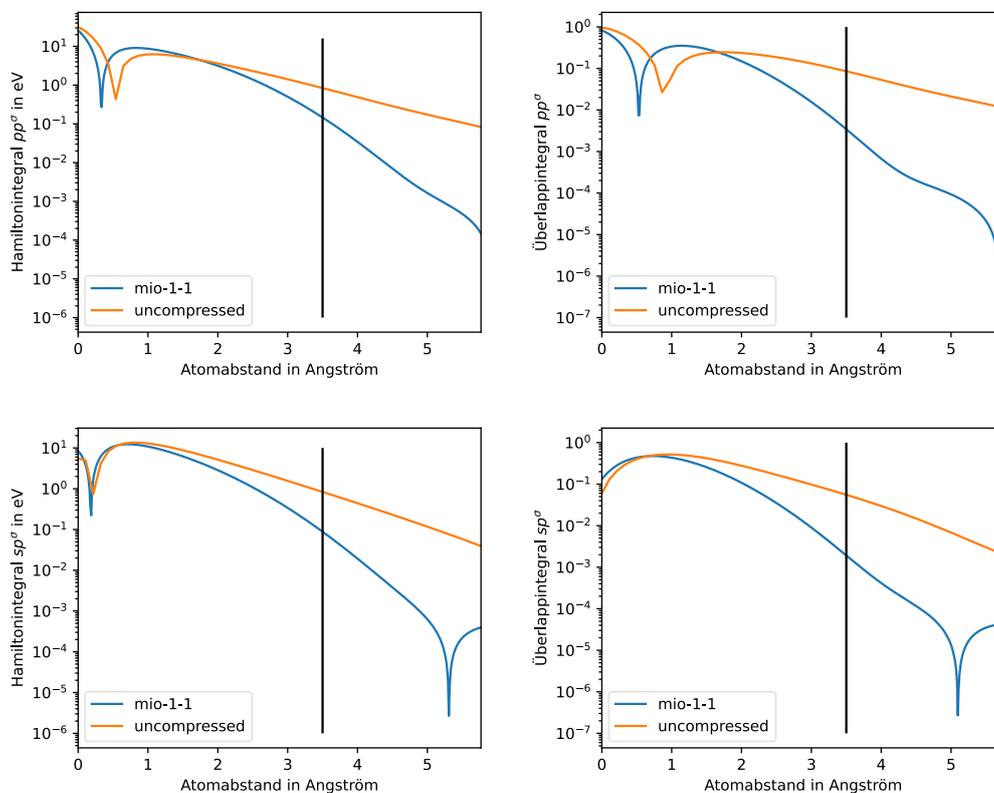


Abbildung 8: Vergleich von Parametersätzen mit und ohne Kompression. Dargestellt sind die Werte von Hamilton- und Überlappintegralen für sp^σ - und pp^σ -Bindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen in Abhängigkeit des Atomabstands. Die senkrechte Linie markiert den Abstand der Thiophenmoleküle von 3,5 Angström

Um die langreichweitigen Wechselwirkungen korrekt abzubilden, wurde ein neuer Parametersatz erstellt, der die Atomorbitale ohne zusätzliches Kompressionspotential berechnet. Dies erfolgte mit dem Programm „skgen“ aus dem dftb+-Softwarepaket. Die Generierung der Parameter erfordert die Eingabe der jeweilig zu berechnenden Elementpaare, ein Set an Basisfunktionen für die DFT-Rechnung und die Form der Kompressionspotentiale, sowie einige zusätzliche Parameter. Die Parameter, die zur Erzeugung des unkomprimierten Parametersatzes verwendet wurden, sind in Anhang I festgehalten.

In Abbildung 8 ist ein Vergleich der Integrale des neuerstellten Parametersatzes mit dem Standard-Parametersatz mio-1-1 dargestellt. Es ist erkennbar, dass für Abstände über 2 Angström die mio-Parameter deutlich schneller abfallen als die unkomprimierten Parameter. Bei typischen Stacking-Abständen von 3,5 Angström die komprimierten Hamilton-Integrale um mehr als eine Größenordnung kleiner sind als die unkomprimierten; die Überlappintegrale bereits um etwa zwei Größenordnungen.

Auch bei kleinen Atomabständen beeinflusst das Kompressionspotential die Integralwerte. Es kann beispielsweise dazu führen, dass sich die Position des Minimums in der pp-sigma-Bindung verschiebt. Für die Berechnung der Kopplungselemente sind diese Änderungen jedoch weniger von Bedeutung, da dabei nur die intermolekularen Wechselwirkungen über größere Abstände betrachtet werden.

Um den Einfluss der Parametersätze auf die resultierenden Kopplungselemente abschätzen zu können, wurden erneut die Kopplungselemente zweier Thiophenmoleküle berechnet. Diese Mal wurden jedoch anstelle der unkomprimierten Parameter, die üblichen komprimierten mio-1-1-Parameter verwendet.

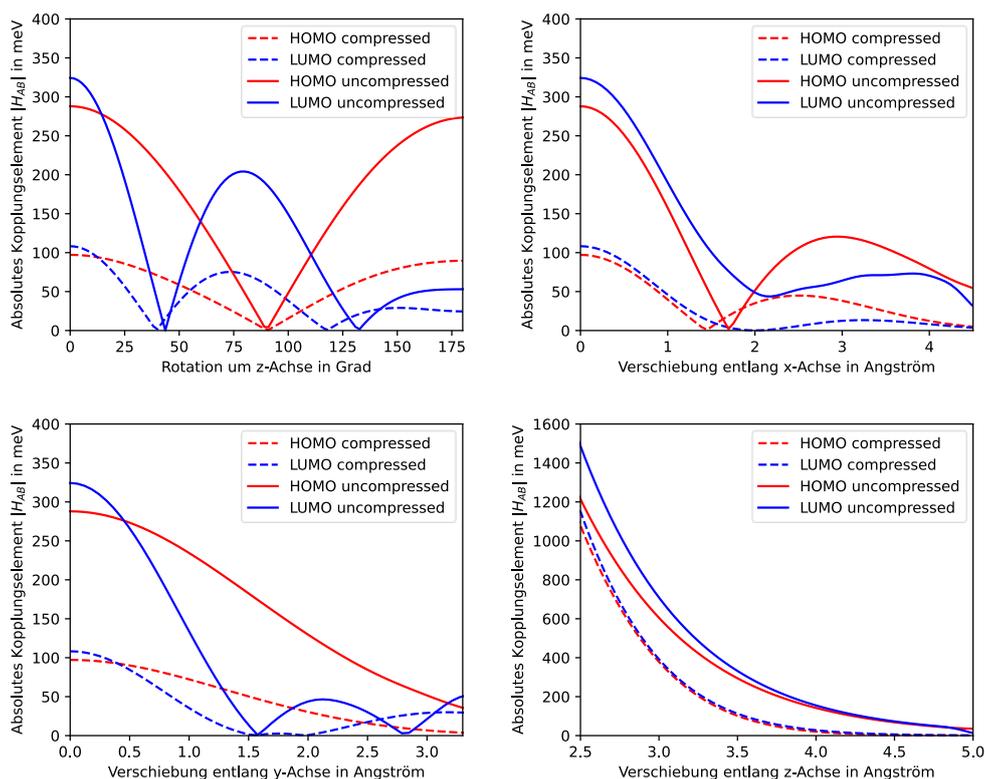


Abbildung 9: Vergleich der Kopplungselemente für Thiophen unter Verwendung der Standardparameter mio-1-1 und unkomprimierten Parametern

Die Abbildung 8 zeigt, dass die Verwendung komprimierter Parameter nicht nur zu deutlich kleineren Kopplungselementen führt, sondern auch Auswirkungen auf die qualitativen Verläufe der Kurven hat. Dies ist besonders gut an den Kurvenverläufen für das LUMO-Kopplungselement bei y-Verschiebungen zu sehen. Die zwei Minima liegen mit komprimierten Parametern deutlich näher beieinander und der dazwischenliegende Berg ist vernachlässigbar klein. Ähnlich haben sich auch bei den Kurven für Rotation und x-Verschiebung

die Minima verschoben. Da die Orbitale mit Kompression deutlich geringere Reichweiten haben, berücksichtigen sie hauptsächlich die Wechselwirkungen direkt gegenüberliegender Atome. Im Gegensatz dazu haben bei unkomprimierten Parametern auch die Wechselwirkungen mit schräg gegenüberliegenden Atomen eine Auswirkung auf das Kopplungselement, was damit auch einen Einfluss auf die qualitativen Kurvenverläufe haben kann.

Der quantitative Unterschied von einem Faktor 3 zwischen den komprimierten und unkomprimierten Kopplungselementen ist kleiner als erwartet, wenn man die Unterschiede in den Integralwerten von 1-2 Größenordnungen betrachtet. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, dass bei der Korrektur der Kopplungselemente mithilfe der Löwdin-Transformation die Unterschiede zwischen den Matrixelementen der Hamilton und Überlappmatrix teilweise gegenseitig aufgehoben werden.

3.2.4 Zinkporphyrin

Im Rahmen der Untersuchung des Zinkporphyrins wird eine Konfiguration des Zinkporphyrins betrachtet, die eine der niedrigsten Energien besitzt. In dieser Konfiguration sind alle Schwefelatome der Thiophene der TDPP-Gruppe von den jeweiligen Sauerstoffatomen abgewandt. Die gekippten Thiophene sind in einer Ebene ausgerichtet. Das Schwefelatom des oberen Thiophens zeigt in positive z-Richtung, während das untere Thiophen genau entgegengesetzt ausgerichtet ist.

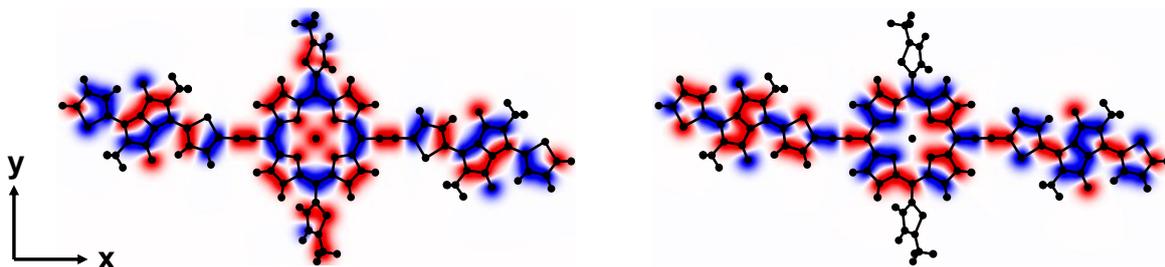


Abbildung 10: Qualitative Form der Grenzorbitale des Zinkporphyrins. Links: HOMO; Rechts: LUMO

Zwei Moleküle dieser Konfiguration wurden übereinander im z-Abstand von 3,5 Å angeordnet. Das untere wird als fest verankert und das obere Molekül wird relativ zum ersten in der x-y-Ebene verschoben. Der Nullpunkt gibt die Konfiguration an, bei der die Zinkatome beider Moleküle direkt übereinanderliegen.

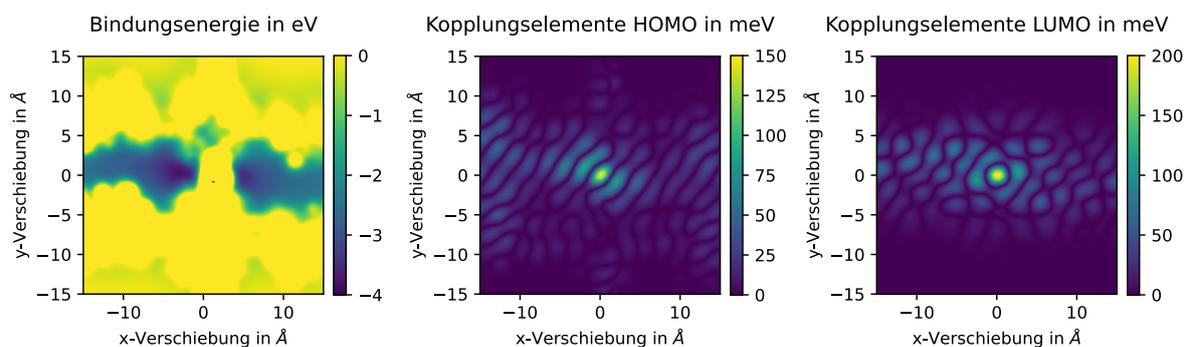


Abbildung 11: Bindungsenergien und Absolute Kopplungselemente für zwei parallel gestackte ZnPor-Moleküle für verschiedene x- und y-Verschiebungen bei einem z-Abstand von 3.5 Angström

Die Abbildung 11 zeigt die Bindungsenergien und Kopplungselemente für die verschiedenen Anordnungen. Die Bindungsenergie beschreibt Energie der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Sie wurde berechnet als die Gesamtenergie beider Moleküle in der jeweiligen geometrischen Anordnung minus der Summe der Energien der isolierten Moleküle.

Die Kopplungselemente zeigen für beide Grenzorbitale ein oszillierendes Muster. Bei direktem Stacking, bei dem die Orbitale der Moleküle direkt übereinanderliegen, sind die Kopplungselemente maximal, da ein größtmöglicher Überlapp zwischen den Orbitalen auftritt. Wenn die Moleküle relativ zueinander verschoben werden, verschieben sich die Orbitale zueinander und die Kopplungselemente nehmen ab. Werden Moleküle so weit verschoben, dass die Wellenberge eines Moleküls über den Nullstellen der Wellenfunktion des anderen liegen, führen die verschiedenen Vorzeichen auf beiden Seiten der Nullstellen dazu, dass sich die positiven und negativen Kopplungselemente gegenseitig aufheben. Das resultierende Kopplungselement wird Null. Bei weiterer Verschiebung werden positiven Wellenberge über die negativen Wellenberge geschoben, was wiederum ein Ansteigen des absoluten Kopplungselements zur Folge hat.

Das Kopplungselement der HOMO-Wellenfunktionen zeigt, dass die Maxima der Kopplungselemente in 45° -Winkel auftreten. Diese Ausrichtung ergibt sich aus der Tatsache, dass die positiven und negativen Wellenberge der Orbitale ebenfalls in 45° -Winkel auftreten. Das ist vor allem den DPP-Einheiten der Fall, tritt aber auch entlang der Diagonalen der Porphyringruppe auf. Dies führt dazu, dass eine gleichmäßige Verschiebung der Moleküle in positive x- und y-Richtung nur geringe Auswirkungen auf die Kopplungselemente hat, während eine Verschiebung in positive x und negative y-Richtungen (oder umgekehrt), zu erheblichen Änderungen des Kopplungselements führt.

Die LUMO-Kopplungselemente zeigen ein ähnliches Verhalten wie die HOMO-Kopplungselemente. Allerdings treten hier zusätzliche Oszillationen entlang y-Verschiebungen auf. Diese sind wiederum auf die Form der LUMO-Wellenfunktionen zurückzuführen, die ähnliche starke Oszillationen in y-Richtung aufweisen. Diese treten besonders an der Porphyringruppe und an den Thiophenringen der TDPP-Gruppen in Erscheinung. Die LUMO-Wellenfunktionen sind nicht an den gekippten Thiophenen lokalisiert, wodurch die Kopplungselemente mit y-Verschiebungen schneller verschwinden, da die Thiophene keine Beiträge mehr liefern.

Im Hinblick auf die Energien der Konfigurationen, kann man erkennen, dass nur wenige Anordnungen energetisch günstig sind. Daher werden nur Kopplungselemente in der Nähe dieser Energieminima tatsächliche Beiträge zu den resultierenden Übergangsraten liefern. Eine detaillierte Untersuchung des Zustandekommens der Bindungsenergien wird im folgenden Abschnitt durchgeführt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Abbildungen deutlich zeigen, dass selbstgeringfügige Änderungen in der geometrischen Ausrichtung erhebliche Auswirkungen auf die Kopplungselemente haben können. Insbesondere in der Nähe der Flanken können Verschiebungen von $0,1 \text{ \AA}$ bereits Änderungen der Kopplungselemente von etwa 50 meV bewirken.

Die Wellenfunktionen auf den TDPP-Gruppen tragen wesentlich zur Berechnung der Kopplungselemente bei. Wenn sich die Geometrien dieser Gruppen ändern, etwa durch Drehungen einzelner Teile oder insbesondere eine Drehung der gesamten Gruppe, würden dies zu starken Änderungen der resultierenden Kopplungselemente führen. Im Gegensatz dazu haben Änderungen der Geometrie der gekippten Thiophenringe nur geringen Einfluss auf die Kopplungselemente, da diese nur geringe Überlappungen mit der restlichen Geometrie aufweisen bzw. die Wellenfunktionen des LUMO-Orbitals nicht darauf lokalisiert sind.

3.3 Bestimmung von stabilen Anordnungen

Um die Übergangsraten zu bestimmen, ist es notwendig, die möglichen Anordnungen zu kennen, in denen sich zwei Zinkporphyrin-Moleküle in einem Material einfinden können. Dazu müssen aus all den möglichen Konfigurationen der zwei Moleküle, diejenigen gefunden werden, die lokale Energieminima darstellen.

3.3.1 Methoden

Um stabile Geometrien in Form von lokalen Energieminima zu finden, ist es erforderlich, einen Konfigurationsraum mit 6 Freiheitsgraden (Verschiebungen und Rotationen in jeweils 3 Raumrichtungen) zu durchsuchen. Im Folgenden wurden dafür zwei Ansätze betrachtet.

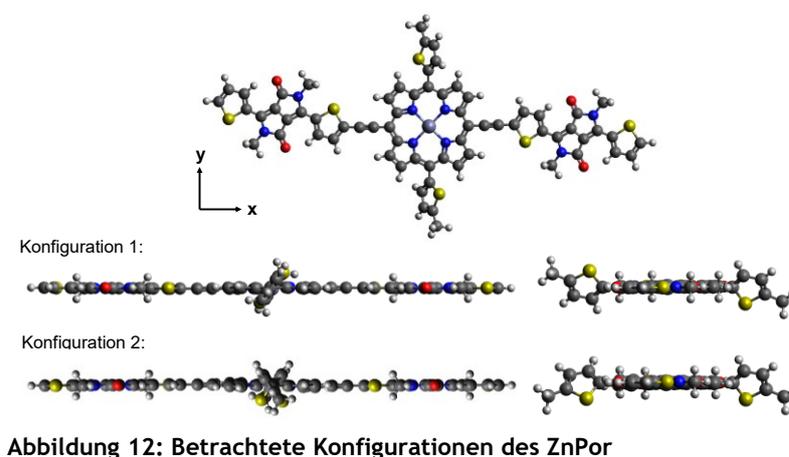
Der erste Ansatz ging davon aus, dass sich zwei Zinkporphyrin-Moleküle aufgrund ihrer aromatischen Struktur in parallelen π -Stacks übereinander anordnen. Damit können Verkippungen aus dem zu durchsuchendem Raum ausgeschlossen werden. Weiterhin wird angenommen, dass es aufgrund der Lennard-Jones-förmigen intermolekularen Potentiale genau einen z-Abstand gibt, für den die Energie der Konfiguration minimal ist. Daher besteht die erste Methode zur Minimumsuche darin, für jede möglichen x-y-Verschiebung den jeweiligen optimalen z-Abstand der Moleküle zu bestimmen.

Hierfür wurde eine binäre Suche verwendet. Dazu wurden zunächst zwei Startwerte für die z-Abstände gewählt, zwischen denen sich das Minimum mit großer Wahrscheinlichkeit befindet. Der Mittelpunkt zwischen den beiden Abständen wurde berechnet und die Energiegradienten für alle drei Punkte berechnet. Wenn zwischen zwei der Punkte ein Vorzeichenwechsel der Gradienten stattfindet, werden diese beiden wiederum als Ausgangspunkte festgelegt, zwischen ihnen ein neuer Mittelpunkt bestimmt und die Energiegradienten berechnet. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die Position mit ausreichender Genauigkeit angenähert wurde. Die Suche wurde für verschiedene x-y-Verschiebungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 3.3.2 dargestellt.

Eine weitere Möglichkeit, stabile Geometrien zu finden, besteht darin, zufälligen Konfigurationen der Moleküle zu erzeugen und diese Geometrien relaxieren zu lassen, bis sie sich in einem stabilen Minimum einfinden. Diese Methode kommt in Abschnitt 3.3.3 zum Einsatz.

3.3.2 Z-Minimum-Suche

Die Suche von stabilen Molekulanordnungen wurde für zwei Konfigurationen des Zinkporphyrins durchgeführt. Beide gehören zu der Gruppe der energetisch günstigsten Konfigurationen und unterscheiden sich einzig dadurch, dass einer der gekippten Thiophenringe in die umgekehrte x-Richtung zeigt.



In Abbildung 13 sind die Resultate für die Konfiguration 1 dargestellt.

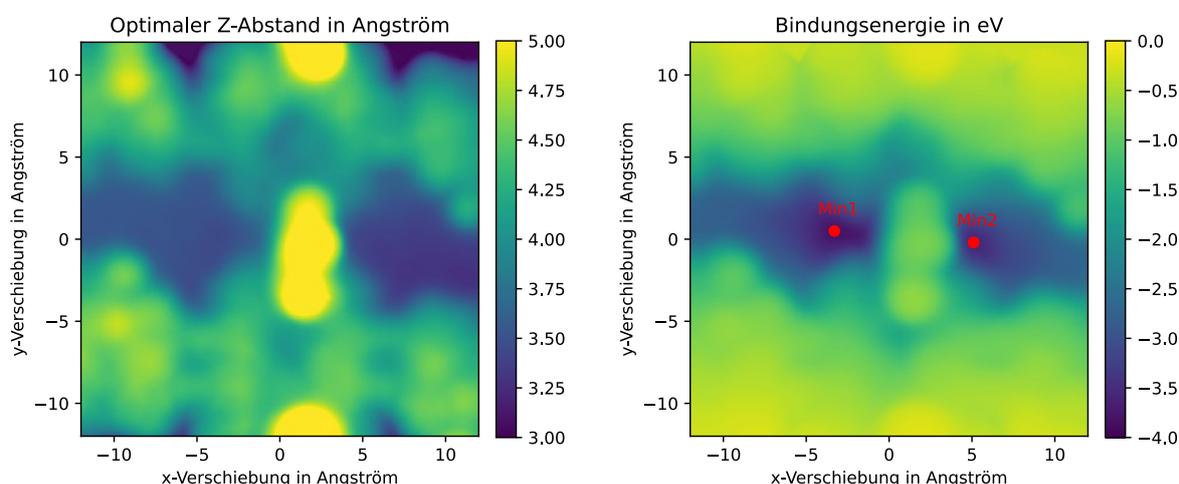


Abbildung 13: Minimabestimmung für Konfiguration 1. Links: Z-Abstand der Moleküle, bei dem die Konfiguration die minimale Energie besitzt. Rechts: Bindungsenergie der Konfiguration bei optimalen Z-Abstand.

Die z-Abstände mit minimaler Energie werden hauptsächlich durch die Positionen der gekippten Thiophenringe bestimmt. Einer Verschiebung des oberen Moleküls um wenige Angström in positiver x-Richtung aus der direkt gestapelten Konfiguration führt dazu, dass die Thiophene beider Moleküle übereinanderliegen. An dieser Stelle erhöht sich der Abstand der Moleküle auf über 5 Å, um ausreichend Abstand zwischen die Thiophene zu bringen. Dies führt zu einer höheren Energie dieser Anordnungen, da durch den größeren Abstand auch die anziehenden Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Molekülen abnehmen. Die Asymmetrie bezüglich der x-Verschiebung ist durch die asymmetrische Geometrie des Zinkporphyrins bedingt, da beide Thiophenringe in der betrachteten Konfiguration in die gleiche Richtung verkippt sind.

Mit größeren Verschiebungen in x- bzw. mit Verschiebungen in negative x-Richtung liegen die Thiophene weit genug voneinander entfernt, um sich nicht mehr gegenseitig zu blockieren. Die Moleküle können sich dann in einem Stacking-Abstand von etwa 3,47 Å einfinden. In diesem Fall sind die Van-der-Waals-Kräfte zwischen den planaren Teilen der Moleküle am größten. Diese Konfigurationen weisen damit sehr niedrige Energien auf.

Verschiebungen entlang der y -Achse führen zu einer räumlichen Überlagerung der Thiophenringe eines Moleküls mit der Porphyrin- bzw. den TDPP-Gruppen des jeweils anderen Moleküls. Dies resultiert wiederum in größeren Abständen von etwa 4.5 \AA . Durch die Vergrößerung der z -Abstände und die Verkleinerung des wechselwirkenden Querschnitts kommt es zu einer Abnahme der Van-der-Waals-Anziehung, was diese Konfigurationen wiederum energetisch ungünstiger macht.

Die zwei energetisch am stärksten bevorzugten Anordnungen treten bei x -Verschiebungen von $-3,1 \text{ \AA}$ und $+5,0 \text{ \AA}$ auf. Diese Anordnungen werden im Folgenden als Minimum 1 bzw. Minimum 2 bezeichnet. Diese beiden Geometrien weisen Bindungsenergien von $-3,81 \text{ eV}$ (Min 1) bzw. $-3,53 \text{ eV}$ (Min 2) auf.

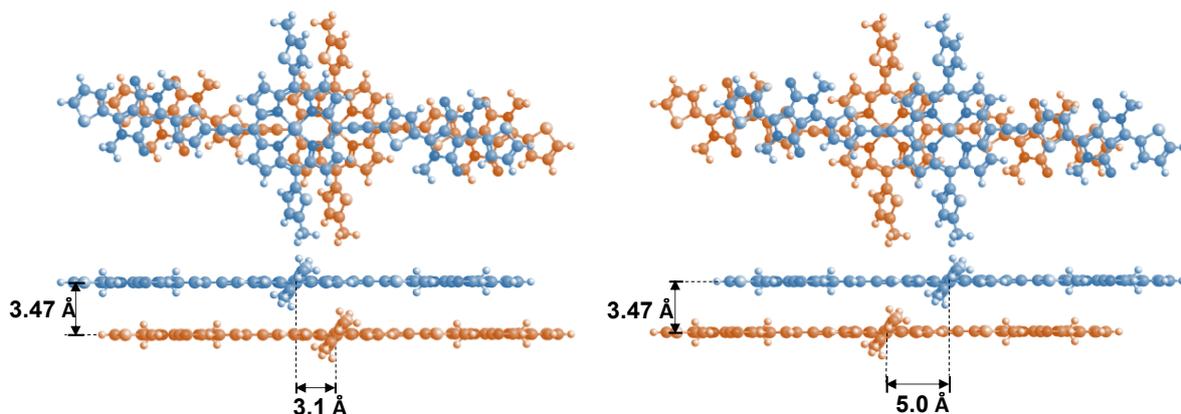


Abbildung 14: Darstellung der beiden stabilsten Geometrien. Links: Minimum 1; Rechts: Minimum 2

Die Energieunterschiede der beiden Minima können auf die Asymmetrie der beiden Thiophenringe zurückgeführt werden. Zwei Faktoren könnten hier eine Rolle spielen.

Erstens die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den lokalen Ladungen der beiden Moleküle. Abbildung 15 zeigt die Partiaalladungen des Zinkporphyrins. In Minimum 2 sind die positiven Partiaalladungen über den negativen Ladungen des zweiten Moleküls angeordnet: Die positiven Zinkatome befinden sich über den negativ geladenen dreifachgebundenen Kohlenstoffen des jeweils anderen Moleküls, und die Sauerstoff-Kohlenstoff-Dipole der DPP-liegen über den benachbarten Thiophenringen mit umgekehrter Polarisierung. Diese Anordnung tritt jedoch nur in Minimum 2 auf. In Minimum 1 sind die Geometrien aus der optimalen Coulombwechselwirkung verschoben.

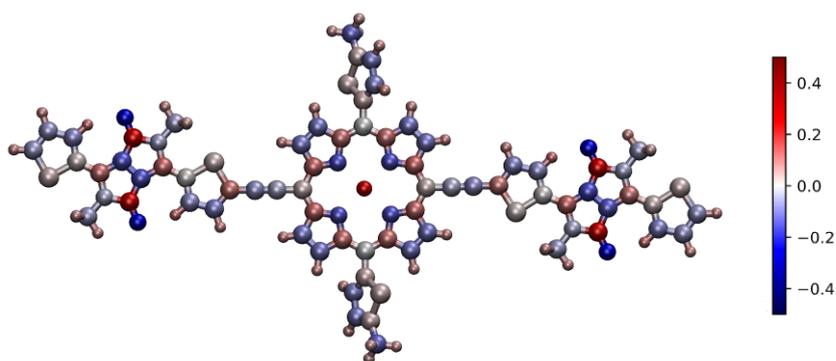


Abbildung 15: Partiaalladungen des Zinkporphyrins

Es wäre daher zu vermuten, dass in Minimum 1 eine weitere Kraft wirkt, die diese Verschiebung verursacht. In Minimum 1 sind die gekippten Thiophenringe parallel zueinander angeordnet. Diese Anordnung ermöglicht eine π - π -Wechselwirkung zwischen den Thiophenringen, die diese Anordnung energetisch günstiger macht. In Minimum 2 liegen die Ringe nebeneinander, weshalb diese Wechselwirkung da nicht vorhanden ist.

Der Abstand der Thiophene im Minimum 1 beträgt 4 Angström. Da dieser Abstand größer ist als der optimale Abstand von gestapelten Thiophenen von etwa 3.5 Angström, lässt es vermuten, dass sich die π - π -Wechselwirkung nicht ihrem energetischen Minimum befindet. Ebenso ist die Geometrie aus der für Position für eine optimale Coulomb-Wechselwirkung verschoben. Diese beiden Wechselwirkungen wirken in entgegengesetzte Richtungen. Die π - π -Wechselwirkung bewirkt eine Kraft, die die Moleküle weiter zusammenzieht; während die Coulomb-Kraft die relative Verschiebung vergrößern will. Trotz des entgegenwirkenden Einflusses der beiden Kräfte, führt allein die Anwesenheit der zusätzlichen π - π -Wechselwirkung dazu, dass Minimum 1 eine niedrigere Energie aufweist als Minimum 2.

Die Berechnungen für Konfiguration 2 ergeben im Vergleich zu Konfiguration 1 ein deutlich symmetrischeres Bild. Die Positionen der Minima und Maxima weisen weitgehend symmetrische x-Verschiebungen auf. Die Energieunterschiede zwischen den Minima sind nicht mehr vorhanden. Die Bindungsenergien liegen für beide Minima nun bei -3,65 eV.

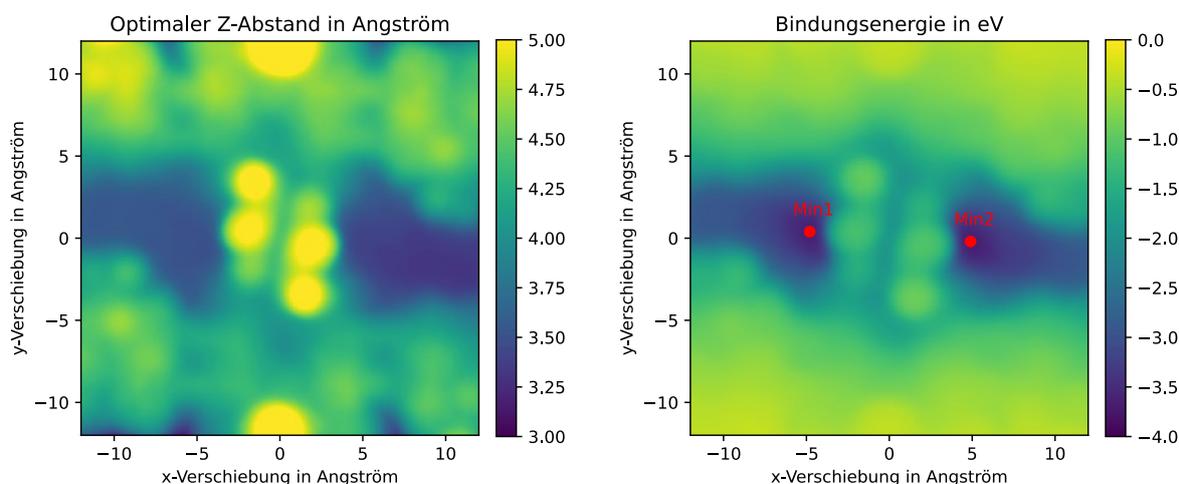


Abbildung 16: Minimabestimmung für Konfiguration 2. Links: Z-Abstand der Moleküle, bei dem die Konfiguration die minimale Energie besitzt. Rechts: Bindungsenergie der Konfiguration bei optimalen Z-Abstand.

Die verkippten Thiophenringe sind nun entgegengesetzt verkippt und nicht mehr in der gleichen Ebene ausgerichtet. Damit besitzt das Molekül nun eine Punktsymmetrie bezüglich der z-Achse auf. Diese symmetrische Ausrichtung der Thiophene führt nun auch dazu, dass die Energieunterschiede der Minima verschwinden, denn in beiden Minima-Anordnungen sind nun jeweils zwei Thiophenringe parallel gestapelt und zwei nebeneinander angeordnet.

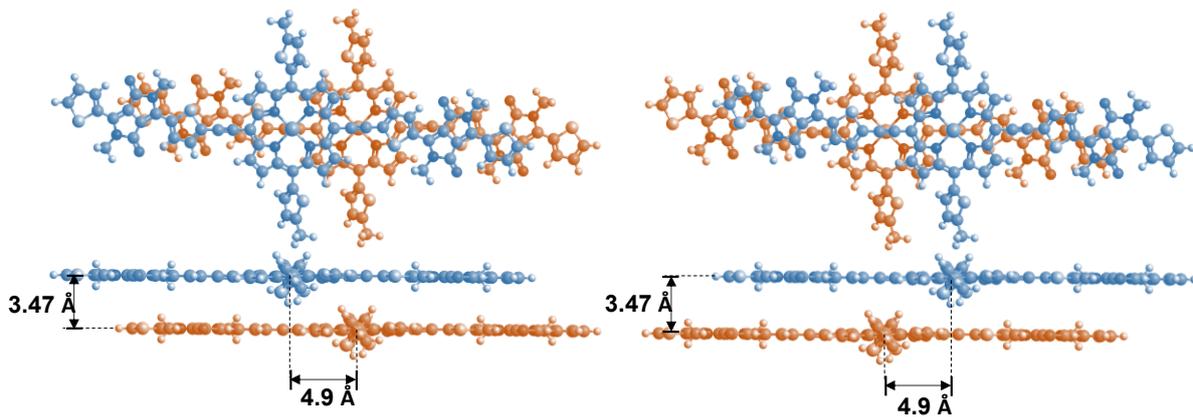


Abbildung 17: Minima-Anordnungen für Konfiguration 2

Ein weiterer Unterschied zu Konfiguration 1 besteht darin, dass nun zwei Maxima bei kleinen x -Verschiebungen gibt. So blockieren sich bei einer x -Verschiebung in eine bestimmte Richtung nur die Thiophene auf einer Seite des Moleküls. Verschiebung in die entgegengesetzte Richtung führt dann zum Blockieren der gegenüberliegenden Thiophene.

Zusammengefasst kann die Ausrichtung eines Thiophenringes die Positionen der Minima um mehrere Angström verschieben, was in Betracht der Ergebnisse aus Abschnitt 3.2.4 zu sehr starken Änderungen des Kopplungselements führen kann.

3.3.3 Monte-Carlo-Suche

In der zweiten Methode zur Bestimmung von stabilen Konfigurationen wurden zufällige Konfigurationen erstellt, in denen die Moleküle zufällig in der x - y -Ebene verschoben und um die z -Achse gedreht wurden. Der z -Abstand wurde für die Startgeometrien als 6 Angström festgelegt. Anschließend wurden diese Geometrien optimiert, wobei nur die relative Anordnung der Moleküle geändert wurde und die Geometrien der einzelnen Moleküle unverändert blieben.

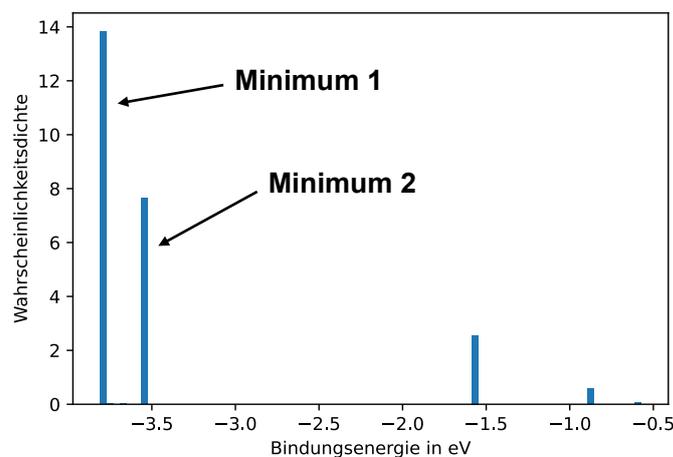


Abbildung 18: Häufigkeit der angetroffenen Minimumsenergien von Konfiguration 1

Diese Methode ist deutlich rechenintensiver als die oben verwendete Methode und die Optimierung wurde daher nur für 800 Geometrien der Konfiguration 1 durchgeführt, was kei-

ne komplette Abdeckung des Konfigurationsraums garantiert. In Abbildung 18 sind die Häufigkeiten Bindungsenergien der optimierten Anordnungen dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass sich die meisten Startanordnungen nach einer Relaxation in den oben bestimmten Minima 1 (52% aller Startgeometrien) und 2 (31%) einfinden. Es finden sich auf diese Art noch weitere Minima, die sich bei z-Abständen von etwa 4,5 befinden und damit wesentlich kleinere Kopplungselemente liefern würden.

Während der Herstellung der organischen Halbleiter ist es möglich, dass sich nicht alle Moleküle in der stabilsten Konfiguration anordnen, sondern auch in den energetisch ungünstigeren lokalen Minima einfinden. Wenn sich zwischen den lokalen Minima große Energiebarrieren befinden, ist es sehr unwahrscheinlich, dass die Moleküle durch thermische Bewegungen von einer lokal stabilen Konfiguration in eine andere übergehen. Es müssen daher für die Berechnungen der Übergangsraten alle stabilen Konfigurationen betrachtet werden. Da sich aber ein Großteil der Rechnungen in Minima 1 und 2 einfinden, ist es näherungsweise gerechtfertigt mit diesen beiden mit der Berechnung der Kopplungselemente fortzufahren, da die weiteren stabilen Konfigurationen weniger Einfluss auf die Resultate haben.

3.4 Statistische Betrachtung der Kopplungselemente

3.4.1 Methode und Parameter

Im Folgenden wird der Einfluss von geringen geometrischen Auslenkungen aus den stabilen Anordnungen auf die Kopplungselemente betrachtet. Dazu wurden die Moleküle zuerst in eine der oben bestimmten Minimumkonfigurationen gebracht und anschließend aus dieser Gleichgewichtsposition geringfügig verschoben, verdreht und verkippt. Für jede der gestörten Geometrien werden jeweils die Energie und die HOMO/LUMO-Kopplungselemente berechnet.

Damit nur Konfigurationen, die energetisch günstig sind zur Kopplungselementverteilung beitragen, werden diese mit einer Boltzmann-Verteilung gewichtet:

$$f(\vec{R}) = e^{-\frac{E(\vec{R})-E_{\min}}{k_B T}} \quad (3.7)$$

Dabei ist $E(\vec{R})$ die Energie der zufällig generierten Geometrie und E_{\min} die Energie der zugehörigen stabilen Konfiguration.

Die Auslenkungen aus der Position des Minimums, der Rotationswinkel um die z-Achse und der Kippwinkel wurden jeweils normalverteilt generiert. Die Stärke der Auslenkungen bzw. die Breite der Normalverteilungen wurden so gewählt, dass die gesampelten Energien hauptsächlich im Bereich von 0 bis 50 meV liegen und jeweils im Mittel etwa gleichgroße Energiebeiträge liefern. Der Bereich bis 50 meV wurde gewählt, da nur diese Energiedifferenzen mit einer Boltzmann-Wichtung bei $T = 300$ K nennenswerte Beiträge zu den Kopplungselementen liefern. Die verwendeten Werte sind in Tabelle 4 angegeben. Die Kippachse liegt in der x-y-Ebene und ihr Winkel zur x-Achse wird gleichverteilt zwischen 0° und 180° ausgewürfelt.

Tabelle 4: Parameter zur Berechnung der Kopplungselementverteilung

Parametersatz	Mio-1-1 [17] [27] [28]
SCC-Konvergenz	1.0e-7
Schalen-Besetzung	Fermi-Verteilung bei 300 K
Dispersions-Korrektur	Lennard-Jones mit UFF-Parametern [32]
Anzahl betrachteter Geometrien	75000
x-y-Auslenkung	0,15 Å
z-Auslenkung	0,015 Å
Drehwinkel-Auslenkung	0,15°
Kippwinkel-Auslenkung	0,15°

3.4.2 Ergebnisse

Als Ausgangspunkte für die Auslenkungen wurden die im Abschnitt 3.3.2 bestimmten Minima verwendet. Für beide Minima wurden die gleichen Rechnungs-Parameter verwendet.

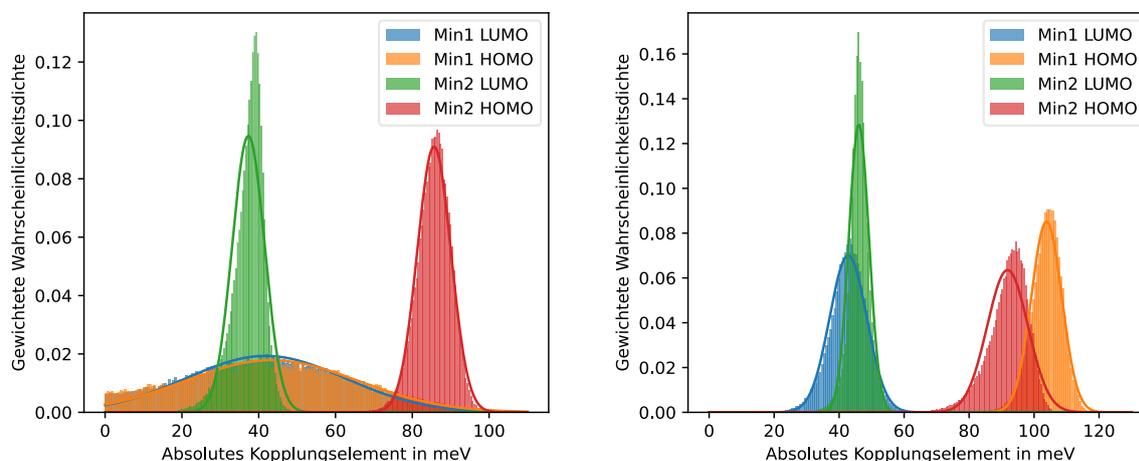


Abbildung 19: Verteilungen der Kopplungselemente für Konfiguration 1 (links) und Konfiguration 2 (rechts)

In Abbildung 19 sind die aus den Monte-Carlo-Rechnungen bestimmten Kopplungselement-Verteilungen dargestellt. Die Abbildung zeigt deutliche Unterschiede zwischen den Verteilungen für beide Minima. Die Verteilungen für Minimum 1 haben ähnliche Mittelwerte, aber eine starke Streuung der Werte, während die Verteilungen für Minimum 2 sehr viel weniger gestreut sind und. Weiterhin haben die Kopplungselemente in Minimum 1 für HOMO und LUMO ähnliche Werte, während in Minimum 2 die Kopplungselemente für HOMO mehr als doppelt so groß sind wie die LUMO-Kopplungselemente. Die Verteilungen der Kopplungselemente zeigen eine annähernd normale Verteilung. Die gefitteten Verteilungsparameter sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Gefittete Werte der Kopplungselemente in meV

	Konfiguration 1				Konfiguration 2			
	Minimum 1		Minimum 2		Minimum 1		Minimum 2	
LUMO	41,84	±20,69	37,29	±4,20	42,81	±5,72	46,06	±3,10
HOMO	43,49	±22,62	85,66	±4,39	103,83	±4,66	91,84	±6,29

Die Breiten der Verteilungen können hauptsächlich durch die Änderungsrate der Kopplungselemente an den Positionen der Minima erklärt werden. Abbildung 20 zeigt die Kopplungselemente in der Umgebung der Minima, die zur oben dargestellten Verteilung beitragen. Anhand dieser Abbildung wird ersichtlich, dass Minimum 1 an einer Flanke lokalisiert ist, an der sich die Kopplungselemente mit Verschiebungen stark ändern. Dadurch werden Kopplungselemente aus einem weiten Bereich mit in die Verteilung einbezogen, was zu einer sehr breiten Verteilung führt. Minimum 2 befindet sich auf einem Berg, an dem sich die Kopplungsraten geringfügig mit einer Verschiebung der Moleküle ändern. Dies hat wiederum eine schmale Verteilung zur Folge.

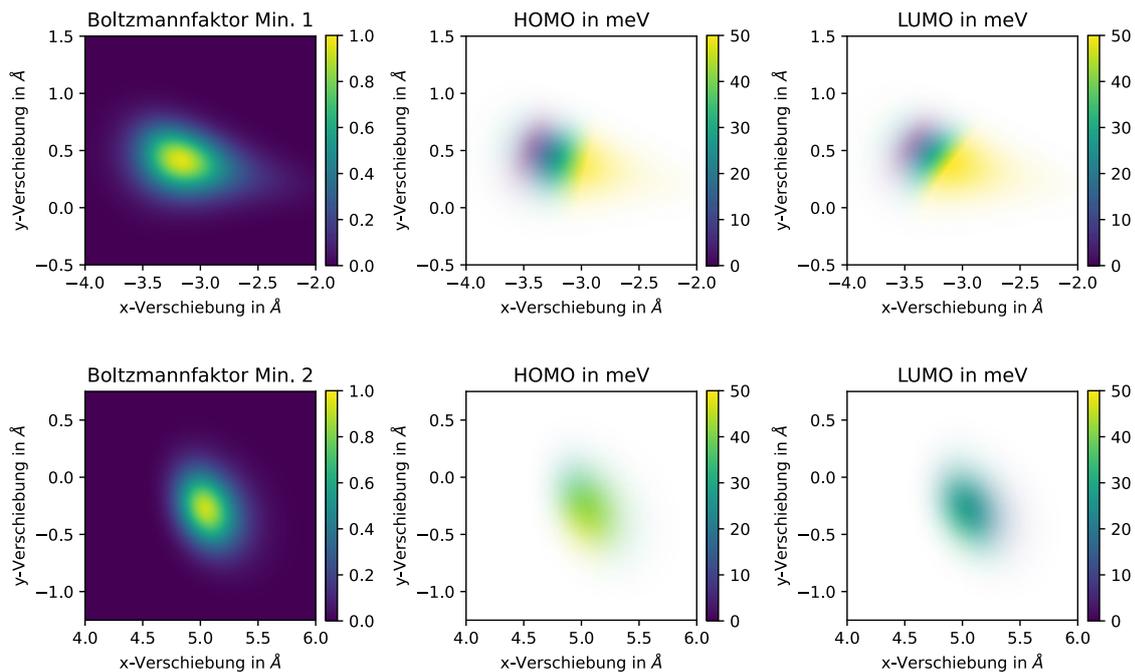


Abbildung 20: Umgebungen der Minima in Abhängigkeit der x- und y-Verschiebungen für Konfiguration 1. Berechnet bei z-Abstand von 3,5 Angström. Links: Boltzmannfaktor für Konfigurationen. Mitte und Rechts: Kopplungselemente für HOMO bzw. LUMO, die zur Verteilung beitragen.

Für die Verteilungen von Konfiguration 2 würde man aufgrund der Symmetrie des Moleküls erwarten, dass die Kopplungselemente für beide Minima sehr ähnlich sind. Dies scheint auch größtenteils der Fall zu sein. Aber tatsächlich zeigen sich auch einige Unterschiede, insbesondere bei den Breiten der LUMO-Kopplung und den Werten der HOMO-Kopplung. Letztere unterscheiden sich zwischen den Minima um etwa 10 meV. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass trotz Optimierung der Moleküle mit DFTB noch immer einige Asymmetrien verbleiben. Es wurde bereits festgestellt, dass selbst kleine Änderungen der Geometrie große Änderungen der Kopplungselemente verursachen können.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Kopplungselemente sehr sensibel gegenüber Änderungen der Geometrie der Moleküle sind. Änderungen an der Struktur der Moleküle, wie in diesem Fall ein gedrehter Thiophenring, können auch starke Auswirkungen auf die resultierenden Kopplungselemente haben.

3.5 Berechnung der Übergangsraten

Aus den bestimmten Reorganisationsenergien und Kopplungselementen kann nun nach der Marcus-Formel die Übergangsraten zwischen zwei Zinkporphyrinmolekülen berechnet werden:

$$k_{AB} = |H_{AB}|^2 \sqrt{\frac{\pi}{\hbar^2 k_B T \lambda}} e^{-\frac{(\Delta E - \lambda)^2}{4\lambda k_B T}} \quad (3.8)$$

Dabei werden für das Kopplungselement $|H_{AB}|^2$ die in Werte aus Tabelle 5 und für die Reorganisationsenergie $\lambda = \lambda_{\pm 1}^0 + \lambda_0^{\pm 1}$ die Werte aus Tabelle 2 verwendet. Die Energiedifferenz ΔE zwischen Anfangs- und Endzustand ist für den Übergang zwischen zwei gleichen Molekülen gleich Null.

Tabelle 6: Übergangsraten in 10^{14} s^{-1}

	Konfiguration 1				Konfiguration 2			
	Minimum 1		Minimum 2		Minimum 1		Minimum 2	
LUMO	9,04	±8,9	7,18	±1,20	9,46	±2,54	10,95	±1,48
HOMO	9,79	±10,20	37,99	±3,96	55,82	±5,10	43,67	±6,05

Die Streuungen wurden mittels Fehlerfortpflanzungen aus den Streuungen der Reorganisationsenergien und der Kopplungselemente berechnet.

Die Rechnungen ergaben deutlich höhere Übergangsraten für die Löcherleitung als für Elektronenleitung. Die Übergangsraten im Minimum 2 von Konfiguration 1 und in den beiden Minima der Konfiguration 2 sind sich ziemlich ähnlich, während sich die Raten in Minimum 1 der Konfiguration 1 stark von den anderen unterscheiden, vor allem im Hinblick auf die Breite der Verteilung. Hieran wird deutlich, dass bereits die Verkippungen eines Thiophenrings sehr starke Einflüsse auf die erhaltenen Übergangsraten haben kann.

Bisher wurden nur Konfigurationen betrachtet, bei denen die TDPP-Gruppen gleich ausgerichtet waren. Es ist anzunehmen, dass eine bei Drehung dieser Gruppen eine signifikante Auswirkung auf die erhaltenen Übergangsraten hätte. Um ein vollständiges Bild der Übergangsraten zwischen zwei Zinkporphyrin-Molekülen zu erhalten, müssten ähnliche Rechnungen auch für alle anderen Konfigurationen und deren Kombinationen durchgeführt werden. Aufgrund des hohen Rechenumfangs wurden diese Rechnungen nicht im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Die vorgestellten Methoden und implementierten Skripte könnten jedoch problemlos auch auf andere Konfigurationen angewendet werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Zusammenfassung

Es wurde eine Methode zur Berechnung von intermolekularer Übergangsraten vorgestellt und angewendet, um Übergangsraten zwischen zwei Zinkporphyrin-Molekülen zu bestimmen. Dabei wurden jeweils zwei mögliche Konfigurationen der Moleküle und zwei mögliche Molekülanordnungen untersucht und für diese die Übergangsraten und der Einfluss von leichten Abweichungen von der idealen Anordnung bestimmt.

Es wurde festgestellt, dass die Übergangsraten sehr empfindlich gegenüber Änderungen der Geometrie sind; sowohl Änderungen der Molekülgeometrie als auch Änderungen der relativen Anordnung der Moleküle. Selbst sehr kleine Änderungen der Geometrie können daher zu signifikanten Änderungen der Übergangsraten führen. So haben beispielsweise kleine Strukturänderungen, wie die Verkippung eines Thiophenringes, eine signifikante Auswirkung auf die erhaltenen Übergangsraten.

Aufgrund dieser hohen Sensitivität ist es schwierig, die Größe der Übergangsraten einer bestimmten Konfiguration zweier Moleküle vorherzusagen, bevor die tatsächliche Rechnung durchgeführt wurde. Dies ist besonders problematisch im Hinblick auf die vielen verschiedenen Konfigurationen, in denen das Zinkporphyrin vorzufinden ist, da man nicht im Allgemeinen annehmen kann, dass die Ergebnisse für eine Konfiguration ohne Weiteres auf eine andere übertragbar sind. Eine vollständige Bestimmung der Übergangsraten zwischen Zinkporphyrin-Molekülen erfordert also die Berechnungen aller Konfigurationen und deren Kombinationen. Die hier dargestellten Ergebnisse sind demnach wahrscheinlich nicht ausreichend, um die tatsächlichen Übergangsraten mit ausreichender Genauigkeit zu beschreiben.

4.2 Ausblick

Fortführend wäre es sinnvoll die Berechnungen auf weitere Konfigurationen des Zinkporphyrins auszuweiten, um ein vollständigeres Bild der Übergangsraten zu erhalten. Dabei sollte auch die Betrachtung von mehr als zwei stabilen Anordnungen der Moleküle in Betracht gezogen werden.

Anschließend könnten die Berechnungen auch für das zugehörige Akzeptormolekül PCBM durchgeführt, und schließlich nicht nur die Leitvorgänge zwischen den gleichartigen Molekülen selbst, sondern auch die Übergänge zwischen Donor- und Akzeptormolekülen betrachtet werden, da diese Übergänge besonders relevant für die Halbleiteranwendung sind.

V Literaturverzeichnis

- [1] R. A. Marcus, „Chemical and electrochemical electron-transfer theory,“ *Annual Review of Physical Chemistry*, Bd. 15, Nr. 1, p. 155, 1964.
- [2] R. A. Marcus, „On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron. I,“ *The Journal of Chemical Physics*, Bd. 24, Nr. 5, p. 966, 1956.
- [3] R. A. Marcus, „Electron transfer reactions in chemistry: theory and experiment (nobel lecture),“ *Angewandte Chemie International Edition*, Bd. 32, Nr. 8, p. 1111, 1993.
- [4] V. May und O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2011.
- [5] H. Oberhofer und B. Blumberger, „Revisiting electronic couplings and incoherent hopping models for electron transport in crystalline C60 at ambient temperatures,“ *Physical Chemistry Chemical Physics*, Bd. 14, p. 13846, 2012.
- [6] C. Schober, K. Reuter und H. Oberhofer, „Critical analysis of fragment-orbital DFT schemes for the calculation of electronic coupling values,“ *The Journal of Chemical Physics*, Bd. 144, Nr. 5, p. 054103, 2016.
- [7] J. Spencer, L. Scalfi, A. Carof und J. Blumberger, „Confronting surface hopping molecular dynamics with Marcus theory for a molecular donor-acceptor system,“ *Faraday Discussions*, Bd. 195, p. 215, 2016.
- [8] E. Condon, „The theory of complex spectra,“ *Physical Review*, Bd. 36, Nr. 7, p. 1121, 1930.
- [9] J. C. Slater, „The theory of complex spectra,“ *Physical Review*, Bd. 34, Nr. 10, p. 1293, 1929.
- [10] K. Capelle, „A Bird’s-Eye View of Density Functional Theory,“ *Brazilian Journal of Physics*, 2006.
- [11] W. Koch und H. M. C., *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*, New York: Wiley & Sons, 2015.
- [12] P. Hohenberg und W. Kohn, „Inhomogeneous electron gas,“ *Physical Review*, Bd. 136, Nr. 3B, p. 864, 1964.
- [13] W. Kohn und L. J. Sham, „Self-consistent equations including exchange and correlation effects,“ *Physical Review*, Bd. 140, p. A1133, 1965.
- [14] G. Seifert, H. Eschrig und W. Bieger, „Eine approximative Variante des LCAO- X Verfahrens,“ *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd. 267, p. 529, 1986.

- [15] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert und R. Kaschner, „Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 51, p. 12947, 1995.
- [16] S. G. Elstner M, Density functional tight binding, *Phil. Trans. R. Soc.*, 2014.
- [17] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai und G. Seifert, „Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 58, p. 7260, 1998.
- [18] G. Seifert, „Tight-binding density functional theory: An approximate Kohn-Sham,“ *The Journal of Physical Chemistry A*, Bd. 111, Nr. 26, p. 5609, 2007.
- [19] G. Seifert, D. Porezag und T. Frauenheim, „Calculations of molecules, clusters, and solids with a simplified LCAO-DFT-LDA scheme,“ *Int. J. Quantum Chemistry*, Bd. 58, p. 185, 1996.
- [20] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, Z. Hajnal, G. Jungnickel und D. Porezag, „A self-consistent charge density-functional based tight-binding method for predictive materials simulations in physics, chemistry and biology,“ *Physica Status Solidi*, Bd. 217, Nr. 1, p. 41, 2000.
- [21] G. Seifert und J.-O. Joswig, „Density-functional tight binding: an approximate density-functional theory method,“ *WIREs Comput. Mol. Sci.*, Bd. 2, p. 456, 2012.
- [22] R. S. Mulliken, „Electronic Population Analysis on LCAOMO Molecular Wave Functions. I,“ *The Journal of Chemical Physics*, Bd. 23, Nr. 10, p. 1833, 1955.
- [23] H. Eschrig, *Optimized LCAO method and electronic structure of extended systems*, Berlin: Springer, 1989.
- [24] L. Zhechkov, T. Heine, S. Patchkovskii, G. Seifert und H. A. Duarte, „An efficient a posteriori treatment for dispersion interaction in density-functional-based tight binding,“ *J. Chem. Theory Comput.*, Bd. 1, p. 841-847, 2005.
- [25] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III und W. M. Skiff, „UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations,“ *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 114, p. 10024-10035, 1992.
- [26] B. Hourahine, B. Aradi und V. e. a. Blum, „DFTB+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations,“ *J. Chem. Phys*, Bd. 152, Nr. 12, 2020.
- [27] T. Niehaus, M. Elstner, T. Frauenheim und S. Suhai, „Application of an approximate density-functional method to sulfur containing compounds,“ *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Bd. 541, Nr. 1-3, pp. 185-194, 2001.
- [28] N. H. Moreira, G. Dolgonos, B. Aradi, A. L. da Rosa und T. Frauenheim, „Toward an

- Accurate Density-Functional Tight-Binding Description of Zinc-Containing Compounds,“ *Journal of Chemical Theory and Computation*, Bd. 5(3), pp. 605-614, 2009.
- [29] P.-O. Löwdin, „On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals,“ *The Journal of Chemical Physics*, Bd. 18, Nr. 3, p. 365, 1950.
- [30] B. Baumeier, J. Kirkpatrick und D. Andrienko, „Density-functional based determination of intermolecular charge transfer properties for large-scale morphologies,“ *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 12, pp. 11103-11113, 2010.
- [31] F. Günther, „Theoretical Studies of Structural and Electronic Properties of Donor-Acceptor Polymers,“ 2018.
- [32] M. Elstner, P. Hobza, T. Frauenheim, S. Suhai und E. Kaxiras, „Hydrogen bonding and stacking interactions of nucleic acid base pairs: a density-functional-theory based treatment,“ *J. Chem. Phys.*, Bd. 114, p. 5149, 2001.
- [33] M. Gaus, A. Goez und M. Elstner, „Parametrization and Benchmark of DFTB3 for Organic Molecules,“ *Journal of Chemical Theory and Computation*, Bd. 9(1), pp. 338-354, 2013.
- [34] M. Gaus, X. Lu, M. Elstner und Q. Cui, „Parameterization of DFTB3/3OB for Sulfur and Phosphorus for Chemical and Biological Applications,“ *Journal of Chemical Theory and Computation*, Bd. 10 (4), pp. 1518-1537, 2014.
- [35] X. Lu, M. Gaus, M. Elstner und Q. Cui, „Parameterization of DFTB3/3OB for Magnesium and Zinc for Chemical and Biological Applications,“ *The Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 119 (3), pp. 1062-1082, 2015.
- [36] S. Hunklinger, Festkörperphysik, Berlin: De Gruyter Oldenbourg, 2018.
- [37] H. Haken und H. Wolf, Molekülphysik und Quantenchemie, Berlin: Springer, 2006.
- [38] M. Schwuchow, Hopping von Ladungsträgern in niedrig-dimensionalen Halbleitern mit Unordnung: Simulation von Photolumineszenz unter Berücksichtigung von Coulomb-Wechselwirkung (Masterarbeit), Chemnitz, 2021.
- [39] W. Brütting, Physics of Organic Semiconductors, Berlin: Wiley-VCH, 2005.

VI Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Ladungsträgertransfers.....	7
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Energien in Abhängigkeit der Geometrie und Ladungszustand	18
Abbildung 3: Konfigurationen des Zinkporphyrins.	19
Abbildung 4: Reorganisationenergien für Zinkporphyrins	20
Abbildung 5: Verteilung der Reorganisationsenergien.....	21
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Thiophene	24
Abbildung 7: Kopplungselemente für Thiophen: Vergleich mit Referenz.....	24
Abbildung 8: Vergleich der DFTB-Parametersätzen mit und ohne Kompression.	25
Abbildung 9: Kopplungselemente für Thiophen: Vergleich der Parameter.....	26
Abbildung 10: Qualitative Form der Grenzorbitale des Zinkporphyrins.....	27
Abbildung 11: Bindungsenergien und Kopplungselemente für ZnPor-Moleküle	27
Abbildung 12: Betrachtete Konfigurationen des ZnPor.....	30
Abbildung 13: Minimabestimmung für Konfiguration 1.....	30
Abbildung 14: Darstellung der beiden stabilsten Geometrien.....	31
Abbildung 15: Partialladungen des Zinkporphyrins	31
Abbildung 16: Minimabestimmung für Konfiguration 2.	32
Abbildung 17: Minima-Anordnungen für Konfiguration 2.....	33
Abbildung 18: Häufigkeit der angetroffenen Minimumsenergien von Konfiguration1.....	33
Abbildung 19: Verteilungen der Kopplungselemente	36
Abbildung 20: Umgebungen der Minima	37

VII Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Parameter für Berechnung der Reorganisationsenergien	18
Tabelle 2: Gefittete Werte für die Reorganisationsenergien.....	21
Tabelle 3: Verwendete Parameter zur Berechnung der Kopplungselemente	23
Tabelle 4: Parameter zur Berechnung der Kopplungselementverteilung.....	35
Tabelle 5: Gefitte Werte der Kopplungselemente in meV.....	36
Tabelle 6: Übergangsraten in 10^{14} s^{-1}	38

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Chemnitz, den 30.03.2023

Robin Silligmann

Anhang I - Generierung der unkomprimierten Parametersätze

Parameter, die zur Generierung der unkomprimierten DFTB-Parametersätze verwendet wurden:

Austausch-Funktional: PBE
 Superposition: Dichte
 Kompressionspower: 2 (PowerCompression & WaveCompression)
 Kompressionradien: 100000 (PowerCompression & WaveCompression)

Element	Orbitale			Polynomgrad	Basis-Exponenten				
	1s	2p	3d		0,5	1,0	2,0	6,0	16,0
H	1s			2	0,5	1,0	2,0		
C	2s	2p		2	0,5	1,14	2,62	6,0	
N	2s	2p		2	0,5	1,21	2,90	7,0	
O	2s	2p		2	0,5	1,26	3,17	8,0	
S	3s	3p	3d	2	0,5	1,19	2,83	6,73	16,0
Zn	4s		3d	2	0,5	1,96	7,66	30,0	