Das Exziton in π -konjugierten Polymeren

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von
Jörg Rissler
aus
Neuwied/Rhein

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am

19.12.2001 angenommen

Erstgutachter: Prof. Dr. Bäßler Zweitgutachter: Prof. Dr. Gebhard

Tag der mündlichen Prüfung am 20.12.2001



Vorwort und Danksagung

Lieber Leser! Als ich vor vier Jahren den Schritt in die Arbeitsgruppe von meinem Betreuer Herrn Bäßler machte, wußte ich eigentlich nur, daß ich irgendetwas mit Theorie zu tun haben und Peter Schwerdtfeger in Neuseeland aufsuchen wollte, bei dem man genau das machen kann. Daß Herr Bäßler das Graduiertenkolleg "Optoelektronik mesoskopischer Halbleiter" dazu überreden konnte, diesen Plan zu finanzieren, war großzügig und überraschend zugleich, denn eigentlich sollte ich erst nach meiner Rückkehr mit Geld rechnen können. Diese Großzügigkeit sollte ein roter Faden in meiner Betreuung werden.

Denn, in Neuseeland angekommen, konnte ich nicht nur die Villa Schwerdtfeger als mein Heim betrachten (inklusive des Steinways), sondern bekam auch für teures Geld das Programmpaket geschenkt, das meine optischen Spektren ausrechnen sollte. Dies tröstete über die Tatsache hinweg, daß ich zwar in Auckland in "die schwarze Bibel" hineingesehen, aber so gut wie nichts verstanden hatte.

Anstatt aber meine dürftigen Ergebnisse zu bemängeln, schickte mich Herr Bäßler nach meiner Rückkehr sofort zu Florian Gebhard, obwohl er zusätzliche Kräfte für seine Monte-Carlo Simulationen hätte brauchen können. Florian Gebhard auf der anderen Seite hätte jemanden brauchen können, der zumindest gewußt hätte, was eine Ortsdarstellung ist.

Für mich ist dieser Wechsel sicher das Beste gewesen, was mir hat passieren können. Ich konnte mich tiefer mit Quantenmechanik auseinandersetzen als das in der Chemie je möglich gewesen wäre. Alle experimentellen Fragen bekam ich von Herrn Bäßler beantwortet, alle physikalischen von Florian Gebhard und seinem Habilitanden Eric Jeckelmann. Ich weiß nicht, ob ich mit mir selbst so geduldig gewesen wäre wie sie es gewesen sind. Ganz abgesehen davon, daß kaum einer meiner Freunde in seiner Promotion eine ähnlich kompetente Betreuung erfahren hat.

Wenn ich nun trotzdem der letzte aus meinem Jahrgang bin, der seine Promotion abschließt, so liegt das auch daran, daß es einfach schwer ist und Mühe kostet, selbst die einfachen Dinge in einer anderen Disziplin zu bewältigen, wenn man sie denn ernst nimmt. Ich wußte zum Beispiel lange Zeit noch nicht einmal, was ein Exziton ist, jedenfalls nicht genau. Doch bin ich mir nun ziemlich sicher, zumindest diese Frage geklärt zu haben. Mit dem Schweiß, den mich das gekostet hat, ist diese Arbeit maßgeblich geschrieben.

Auch der Joseph in der Geschichte, die Thomas Mann erzählt, mußte viele Jahre unter dem Unterweisungsbaum sich die Formeln und Schablonen erzählen lassen, die ihn in die Lage versetzten, sich mit seinem ismaelitischen Sklavenhändler, Potiphar und Pharao zu unterhalten. Nun, meine kleine Schablone ist auch fertig, und ich denke, ich kann mich nun auch mit den allermeisten Leuten über Exzitonen unterhalten, und Du, lieber Leser, kannst das nach der Lektüre dieser Arbeit hoffentlich auch.

Anders als Joseph konnte ich allerdings, wenn es mir zu hart oder heiß wurde unter meinem Baum, in eine der beiden Arbeitsgruppen gehen und mir einen Kaffee aufbrühen und ein Schwätzchen halten. Die vielen kleinen Freundlichkeiten und Hilfen, die ich dort erhalten habe, kann ich nicht einzeln aufzählen. Wenn ich Christian Bauer, Dirk Hertel und Eric Jeckelmann namentlich erwähne, so nur deshalb, weil sie an der Korrektur dieser Arbeit beteiligt gewesen sind.

So habe ich alles in allem eine gute Doktorandenzeit verlebt, und wenn ich mehr Geld und eine unbefristete Stelle bekäme, fertigte ich glatt noch eine Doktorarbeit bei Bäßlers oder Gebhards an. Doch man steigt nicht in den selben Fluß ein zweites Mal, und vieles wird sich jetzt für mich ändern. Deshalb gedenkt man wohl am Schluß von Danksagungen wie dieser der Freunde und des Partners in der Hoffnung, daß mit der Nennung ihrer Namen ein Zauber verbunden ist, der das beste aus der alten Zeit in die neue retten wird. Auch ich will weiter mit Karin zusammensein, mit Torsten, Peter und Holger in Kontakt bleiben, mit Markus und Elisa Frankfurt unsicher machen, zu Andrea, Roman und Fridde in die Schweiz fahren, mit Dirk und Benno mal wieder ins Konzert gehen, Jenni, Ruth, Sven und Katrin auf dem Weinfest treffen und mit Sandra, Felix und Catrin kochen. Ich hoffe, es wirkt!

Inhaltsverzeichnis

Vorwort und Danksagung v							
\mathbf{Z} ι	ısam	menfassung	ix				
1	Gru	indlegende Fragen	1				
	1.1	Was versteht man unter polymeren Halbleitern?	1				
	1.2	Wie stellt man polymere Halbleiter her?	4				
	1.3	Wie beeinflußt die Struktur die elektronischen Eigenschaften?	7				
		1.3.1 Die Sicht der Chemiker: Molekülanregungen	7				
		1.3.2 Die Sicht der Physiker: Bänderschema und Exzitonen	10				
	1.4	Wozu dienen diese Beschreibungen?	13				
		1.4.1 Das Modell des Elektron-Loch Paares	13				
		1.4.2 Transportprozesse	15				
	1.5	Was ist zu tun?	17				
2	Ana	Analyseschema 19					
	2.1	Kuboformel	20				
	2.2	Teilchen-Loch Amplituden	21				
	2.3	Physikalische Größen	22				
3	Ma	terialsystem MeLPPP	25				
	3.1	Experimentelle Ergebnisse	26				
		3.1.1 Synthese	26				
		3.1.2 Absorption	27				
		3.1.3 Fluoreszenz und Phosphoreszenz	28				
		3.1.4 Photostrom	28				
	3.2	Quantenchemische Ergebnisse	29				
		3.2.1 Geometrien, Energien	30				
		3.2.2 Optische Spektren	31				
4	Sen	niempirik für MeLPPP	35				
	4.1	Anwendung des Analyseschemas	35				
		4.1.1 Berechnung der angeregten Zustände	35				

		4.1.2	Berechnung des Matrixelements
		4.1.3	Berechnung der Elektron-Loch Abstände
		4.1.4	Tests
	4.2	Ergeb	nisse der Interpretation
		4.2.1	$Der S_1-Zust and \dots \dots$
		4.2.2	$Der S_m\text{-}Zust and \dots \dots$
		4.2.3	$Der S_F-Zustand \dots \dots$
		4.2.4	Ergebnisse der Tests
		4.2.5	Zusammenfassung
5	Qua	ntenm	nechanische Vielteilchenmodelle 49
	5.1	Erweit	sertes Peierls-Hubbard Modell
	5.2	Anwer	ndung des Analyseschemas
		5.2.1	Berechnung der Zustände
		5.2.2	Berechnung des Matrixelements
		5.2.3	Berechnung der Elektron-Loch Abstände 54
	5.3	Ergeb	nisse
		5.3.1	Gebundene und ungebundene Teilchen-Loch Paare 55
		5.3.2	Effektive Konjugationslänge
	5.4	Langre	eichweitige Coulombwechselwirkung 60
		5.4.1	Hamiltonoperator
		5.4.2	Störungstheorie niedrigster Ordnung 60
		5.4.3	Bedeutung der langreichweitigen Wechselwirkungsanteile . 62
		5.4.4	Bedeutung der lokalen Wechselwirkung 64
		5.4.5	Beurteilung
	Anl	nang	67
	A.1	Quant	enchemische Methoden
		A.1.1	Hartree-Fock Methode
		A.1.2	Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung 68
		A.1.3	INDO/S Methode
	A.2	Hubba	ard-Modell
		A.2.1	Herleitung des Hubbard Modells
		A.2.2	Symmetrien
	A.3	Detail	s zur DMRG
	A.4	Detail	s zu den semiempirischen Rechnungen 78
	A.5		etrische Strukturen
	A.6	Abkür	zungsverzeichnis

Zusammenfassung

Für die Erklärung photophysikalischer Prozesse ist es zentral, optisch angeregte Zustände als Elektron-Loch Paare zu interpretieren. Man muß also wissen, ob die Ladungstägerpaare der angeregten Zustände gebunden sind, ob sie lokalisiert sind, und wie groß ihr mittlerer Abstand ist. Diese Arbeit zeigt, daß die Analyse des Matrixelements Gl. (2.13) das Mittel ist, um diese Fragen quantitativ für beliebige quantenmechanische Methoden zu beantworten. Das neue Analyseschema ist in einer "Handlungsanweisung" auf Seite 24 zusammengefaßt.

In der vorliegenden Schrift dienen π -konjugierte Polymere als Testsysteme, für die das Schema erstmals angewandt wird. An INDO/S-Rechnungen für Oligomere des MeLPPP wird zunächst die Mächtigkeit der neuen Analyse veranschaulicht. Dabei ist es nötig, mehrere Aspekte der neuen Methode besonders in bezug auf die Größenabhängigkeit zu einem konsistenten Gesamtbild zu vereinen. Konsistenz ist aber auch mit experimentellen Ergebnissen erzielt worden, die den Oligomeransatz für Polymere stützen. So hat sich der Schluß ergeben, daß alle relevanten Zustände des MeLPPP gebundene Elektron-Loch Paare sind, deren Lokalisierung mit der Anregungsenergie steigt, wobei der niedrigste angeregte Zustand einen mittleren Elektron-Loch Abstand von 4 Å hat.

Aufgrund konzeptioneller Beschränkungen der INDO/S Methode wird als zweites Beispiel das erweiterte Peierls-Hubbard Modell untersucht, das die elektronischen Eigenschaften von Polyacetylen beschreibt. Die Dichtematrix Renormierungsgruppe (DMRG) erlaubt die numerisch exakte Bestimmung des Grundzustandes und optisch angeregter Zustände. Das neue Analyseschema wird exemplarisch für drei Parametersätze durchgeführt und klärt auch für wechselwirkende Vielteilchenmodelle die bislang offene Frage nach einer konsistenten Beschreibung von Exzitonen.

Weiterhin zeigt die vorgelegte Studie, daß die Abhängigkeit der Anregungsenergie von der Systemgröße besonders für große Moleküle besser durch feldtheoretische Überlegungen erklärt wird als durch das Teilchen-im-Kasten Modell. Das hat unmittelbare Konsequenzen für die Bestimmung der effektiven Konjugationslänge. Es wird gezeigt, daß für große Systeme die Anregungsenergien von Exzitonen ein parabelförmiges Verhalten als Funktion der inversen Länge zeigen, im Gegensatz zur linearen Abhängigkeit gemäß des Teilchen-im-Kasten Modells. Dafür war die Fähigkeit der DMRG entscheidend, große Systeme beschreiben zu

können.

Mit Hilfe der präzisen Ergebnisse der DMRG wird außerdem gezeigt, daß die Beschreibung der Elektron-Elektron Wechselwirkung durch die Störungstheorie erster Ordnung zu signifikanten Fehlern führt. In dem Bereich, der durch den Vergleich mit dem Experiment für Polyacetylen relevant sein sollte, verliert sie bereits ihre Gültigkeit.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit ist also die Entwicklung eines neuen, allgemeinen Analyseschemas für angeregte Zustände. Seine Anwendung auf zwei generische Systeme klärt den Zusammenhang zwischen Resonanzen in optischen Spektren und Exzitonen in π -konjugierten Systemen.

Kapitel 1

Grundlegende Fragen

Im Zentrum dieser Arbeit steht die theoretische Beschreibung der optischen Eigenschaften polymerer Halbleiter, für deren Entdeckung und Entwicklung der Nobelpreis für Chemie im Jahr 2000 an H. Shirakawa, A.G. MacDiarmid und A.J. Heeger vergeben wurde. [1] Mit dieser Preisverleihung ist ein interdisziplinäres Forschungsfeld geadelt worden, das mittlerweile auch technologische Anwendungen gefunden hat. [2] Interdisziplinarität bedeutet, daß Chemiker, Physiker, Experimentalwissenschaftler, Theoretiker und Technologen die Optik der Polymere gleichzeitig und auch zum Teil gemeinsam erforschen und entwickeln. Sie sprechen natürlich unterschiedliche "Sprachen", denken in anderen Kategorien und stellen verschiedenartige Fragen. Dies kann befruchtend sein oder in babylonischer Verwirrung enden, und dieses Feld kennt beides. Weder die Preisverleihung noch die industrielle Verwertbarkeit sollten daher den Eindruck erwecken, als sei in bezug auf die leitfähigen Polymere alles hinreichend genau erklärt und verstanden.

Deshalb soll hier erst einmal eine kleine Einstimmung auf das Material selbst erfolgen, bevor sich die Arbeit ihrem eigentlichen Inhalt, der theoretischen Beschreibung seiner optischen Eigenschaften, zuwendet. Denn in diesem Gebiet ist es nicht so, daß die Materialien das Feigenblatt einer schönen Theorie abgeben, eher im Gegenteil. Deshalb folgt zunächst eine Einführung in die experimentellen Eigenschaften.

1.1 Was versteht man unter polymeren Halbleitern?

Es handelt sich hierbei um Materialien mit speziellen elektrooptischen Eigenschaften: Sie zeigen das Leitfähigkeitsverhalten von Halbleitern oder ungeordneten Metallen sowie gleichzeitig Photo- und Elektrolumineszenz. [3] All diese Eigenschaften finden sich bei den sogenannten π -konjugierten Polymeren, die in aller Regel gemeint sind, wenn von leitfähigen Polymeren die Rede ist. Dabei ist zu beachten, daß die Leitfähigkeit sich nur nach Dotierung, Oxidation oder Re-

$$\begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & X_{13} & X_{14} &$$

Abbildung 1.1: Schematische Darstellung von Konjugation und Hyperkonjugation

duktion der Moleküle, einstellt. Viele der elektrooptischen Eigenschaften können auch durch die Einbettung aktiver Moleküle in eine inaktive Polymermatrix erreicht werden (molekular dotierte Polymere), von denen aber hier nicht die Rede sein soll.

Die Namensgebung der π -konjugierten Polymere folgt chemischen Konzepten [4], die bereits viel von der elektronischen Struktur beschreiben, die für die physikalischen Eigenschaften verantwortlich gemacht wird:

- Konjugation ist dabei der zentrale Begriff, der am besten mit der Lewisschreibweise von Molekülen erklärt werden kann. Wenn Resonanzstrukturen von Molekülen, in denen Doppelbindungen verschoben werden, für die elektronische Situation bestimmend sind, spricht man von Konjugation. Hyperkonjugation hingegen bezieht sich auf Resonanzstrukturen, in denen eine Einfachbindung aufgelöst wird. Extremfall der Konjugation ist die Delokalisierung mehrerer alternierender Doppelbindungen bis hin zur Aromatizität. Extremfall der Hyperkonjugation ist die Zwei-Elektronen-drei-Zentren-Bindung (vgl. Abb. (1.1)).
- Der Buchstabe π bedeutet strenggenommen, daß es eine Spiegelebene im Molekül gibt, zu der die an der Konjugation beteiligten Basisfunktionen antisymmetrisch sind. Für Basisfunktionen hingegen, die in dieser Spiegelebene liegen, wird der Buchstabe σ verwendet. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung in Ethen besteht also aus einer σ und einer π -Bindung. Ist man weniger streng, so kann diese Ebene lokal begrenzt sein und muß nicht einer Molekülebene entsprechen. Es handelt sich also formal um ein Symmetriekriterium, das auch andere Basisfunktionen als $2p_z$ -Orbitale des Kohlenstoffs erfüllen können.

– Der dritte Namensteil, *Polymere*, bezieht sich auf Makromoleküle der organischen Chemie, so daß es sich bei π -konjugierten Polymeren um Moleküle mit alternierenden, konjugierten Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen handelt, siehe Abb. (1.2).

Abbildung 1.2: Einige π -konjugierte Polymere und deren Abkürzungen: PA – Polyacetylen, PPV – Polyphenylen-vinylen, PPP – Poly-phenylen, PT – Polythiophen; R, R' bezeichnen eventuell vorhandene Substituenten.

Die im π -System beteiligten Molekül-Orbitale, die ungesättigte, delokalisierte Bindungen beschreiben, bilden den Valenzbereich des Moleküls und liegen energetisch so nah zusammen, daß zwischen ihnen Elektronenübergänge angeregt werden können, woraus sich zum Beispiel die Farbigkeit dieser Moleküle (Chromophore) erklärt. Dies ist aus chemischer Sicht die Besonderheit, die die speziellen elektrooptischen Eigenschaften bedingt.

Die genaue Begriffsklärung der Namensgebung ist auch wichtig, um sich nicht von einer Strukturformel täuschen zu lassen. Sieht man sich zum Beispiel die Strukturformel von Polyacetylen, dem "Nobelpreis-Polymer", an, so kann die Drehung um eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Einfachbindung die ganze Definition von π oder σ hinfällig machen und die Konjugation unterbinden. Der Index "n" in den Strukturformeln steht auch nicht dafür, ein (unendlich) langes Molekül vor sich zu haben, sondern für eine breite Verteilung von Molekülen unterschiedlicher Länge. Denn es ist schier unmöglich, monodisperse Polymere herzustellen, für die jedes Molekül immer gleichviele Monomereinheiten "n" enthält.

Der chemische Blickwinkel läßt uns also ein einzelnes Molekül Polyacetylen als System alternierender Doppelbindungen sehen, die durch Konjugation miteinander verbunden sind. Ein Festkörperphysiker, der sich die Strukturformel von Polyacetylen ansieht, kann sich einen ganzen Film Polyacetylens als Kette radikalischer (CH)-Einheiten vorstellen, die durch Peierls-Verzerrung zu der Struktur

der alternierenden Doppelbindungen führt. Auf diesen Wechsel der Sichtweisen wird gleich noch genauer eingegangen werden.

Um überhaupt entscheiden zu können, welche der beiden Betrachtungsweisen auch im Festkörper zum Ziele führt, muß man sich erst einmal im klaren sein, was für ein Material man vor sich hat. Dies führt zur nächsten Frage:

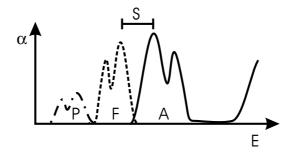


Abbildung 1.3: Ein Schema der optischen Absorption A, der Fluoreszenz F und Phosphoreszenz P eines Moleküls mit vibronischer Aufspaltung. α ist die jeweilige Intensität oder Absorption der genannten Prozesse und E die zugehörige Energie. S bezeichnet die Stokes Verschiebung.

1.2 Wie stellt man polymere Halbleiter her?

Der erste und wichtigste Schritt ist selbstverständlich die chemische Synthese. Diese muß mit möglichst hohen Ausbeuten ablaufen und Produkte großer Reinheit erzielen, sowie eine schmale Verteilung der entstehenden Kettenlängen aufweisen. Denn um Modellvorstellungen oder Struktur-Wirkungsbeziehungen prüfen zu können, muß das System und dessen Struktur so gut wie möglich geklärt sein. Daß dies bei den π -konjugierten Polymeren schon auf molekularer Ebene auf Schwierigkeiten stößt, ist bereits erwähnt worden.

Trotz Rückgriff auf katalytische oder einfache organische Reaktionstypen, ist meistens der Anteil an Nebenprodukten, Vernetzungen und Edukt in der Reaktionsmischung so hoch, daß ein Umfällen in der Aufarbeitung nötig wird. Das reduziert zwar die Ausbeute erheblich, erhöht aber die Reinheit. Danach ist in seltenen Fällen sogar eine NMR-spektroskopische Charakterisierung möglich [5], eine Kettenlängenbestimmung erfolgt zum Beispiel durch Gelpermeation. [6]

Die optische Charakterisierung, zum Beispiel durch UV-Vis Spektroskopie [5] in Lösung oder festen Matrizen, gibt Aufschlüsse über Absorption, Fluoreszenz und vereinzelt auch Phosphoreszenz der Moleküle. Ein Schema der entstehenden Spektren zeigt Abb. (1.3). Die Moleküle sind frei in ihrer Konformation und nur (schwachen) Wechselwirkungen mit der (homogenen) Lösungsmittelumgebung unterworfen. Die Verteilung der unterschiedlichen Konformationen liefert inhomogen verbreiterte Linien der optischen Übergänge. Man hat es also nicht mit

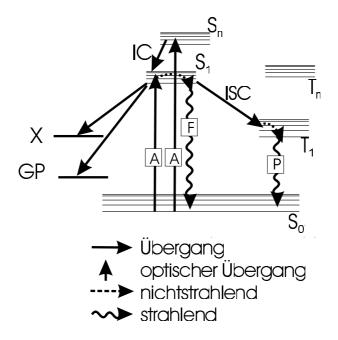


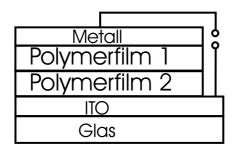
Abbildung 1.4: Das zu Abb. (1.3) passende Jablonskidiagramm. X bezeichnet Aggregat- oder Fallenzustände, GP locker gebundene Elektron-Loch Paare oder geminate pairs. S_x sind Singulett-, T_x Triplett-Zustände. Intersystem Crossing (ISC) und Internal Conversion (IC) bezeichnen nichtstrahlende Übergänge, während Absorption A, Fluoreszenz F und Phosphoreszenz P in Abb. (1.3) definiert worden sind.

Molekülen zu tun, die der einfachen Lewisschreibweise entsprechen. Die Absorptionsspektren haben dabei eine einfache Struktur. Der erste angeregte Singulett-Zustand (S_1) ist meist deutlich abgesetzt von einer dichten Folge der höherangeregten Zustände, und die inhomogene Verbreiterung überdeckt auch meist jede Vibrationsaufspaltung. Ein Schema der wichtigsten photophysikalischen Prozesse, das die Herkunft der optischen Übergänge verdeutlicht, ist in Abb. (1.4) zu sehen.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß bei einigen Polymeren diesen Typs auch Phosphoreszenz beobachtbar ist [7], die etwa 0.5 eV bis 1 eV unterhalb der Fluoreszenz erscheint. Diese Absenkung des Triplett-Zustands kann nicht durch Theorien erklärt werden, die die Elektron-Elektron Wechselwirkung vernachlässigen, oder nur als kleine Störung behandeln (wie zum Beispiel in [1]). Auf diesen Punkt wird bei der theoretischen Beschreibung der Materialien noch einzugehen sein.

Mit der Synthese der Polymere allein ist es allerdings noch nicht getan. Das eigentliche Ziel ist es, die elektrooptischen Eigenschaften der Polymere in Bauelementen auszunutzen. Dazu müssen aus den Polymerlösungen Filme hergestellt werden, die elektrisch kontaktiert werden können.

Schon heute können Leuchtdioden und Feldeffekt-Transistoren [8, 9] aus Po-



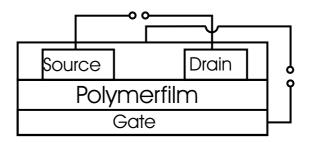


Abbildung 1.5: Schemata für Bauelemente aus Filmen π -konjugierter Polymere: Leuchtdiode (Solarzelle) links, Feldeffekt-Transistor rechts. Metall – Elektrode mit kleiner Austrittsarbeit (Al, Ca...), Polymerfilm 1,2 – werden je nach Benutzung angepaßt (Lochleiter, Elektronleiter, Emitter ...), ITO – Indium-Zinn Oxid Elektrode (transparent), (Source, Drain, Gate) – Elektroden

lymerfilmen hergestellt werden (vgl. Abb. (1.5)). Mit molekular dotierten Polymeren sind auch schon Solarzellen [10] und sogar Laser [11, 12] realisiert worden, so daß ein breites Feld elektronischer Bauelemente für Polymerfilme in Betracht kommt. Die Polymerfilme werden meist aus 0.5 bis 3 prozentigen Lösungen aufgeschleudert, aufgetropft oder sogar mit Tintenstrahlgeräten aufgedruckt. Dabei entstehen Filme, die zwischen 0.1 μ m und 10 μ m dick sind. Mehrschichtsysteme nützen unterschiedliches Lösungsverhalten aus, und Strukturierungen erfolgen mittels herkömmlicher Lithographiemethoden.

Im Gegensatz zu den mit herkömmlichen Epitaxieverfahren hergestellten Halbleiterbauelementen haben die Bauelemente aus Polymerfilmen schwer reproduzierbare Eigenschaften. Selbst bei Kristallen aus π -konjugierten Systemen wie Anthrazen oder Pentazen sind dramatische Änderungen zum Beispiel der Beweglichkeit allein dadurch erzielt worden, daß die Zahl der Defekte verringert worden ist. [13] Die Abhängigkeit der Eigenschaften von den Herstellungsbedingungen ist bei den Polymerfilmen genauso gegeben, wenn nicht sogar größer als bei den Molekülkristallen.

Was die Struktur der Filme betrifft, so liegen nur wenige gesicherte Daten darüber vor. Aus der Physik der flüssigkristallinen Systeme [6] ist aber bekannt, daß stäbchenförmige Moleküle die Tendenz haben, sich so auszurichten, daß ihre Molekülachsen mehr oder weniger in dieselbe Richtung weisen. In Kristallen führt dieses Verhalten dann dazu, daß sich Stapel bilden können, in denen die π -Systeme der Moleküle überlappen.

Nachprüfbar wird dies in den optischen Spektren, wenn sich neben den Zuständen, die in Lösung gemessen worden sind, neue Zustände ausbilden, sich zum Beispiel die niederenergetische Flanke der Absorption verbreitert. Außerdem kann durch Röntgendiffraktometrie gemessen werden, wie nah sich die Ketten wirklich kommen (mikrokristalline Bereiche vorausgesetzt). Meistens liegen die Abstände im Bereich von etwa 4 Å. [14] Sie können bei voluminösen Substituenten auch

leicht auf etwa 16 Å anwachsen. [15] Nur die kleineren Abstände liegen in einem Bereich, der unter Umständen noch als schwache π -Wechselwirkung interpretiert werden kann.

Manchmal ist die Ausbildung von Nahordnung erwünscht, dann kann man sie zum Beispiel auch durch vorstrukturierte Oberflächen unterstützen, manchmal ist sie aber auch unerwünscht. Deshalb muß man im jeweiligen Einzelfall prüfen, ob man es wirklich mit einem amorphen Film zu tun hat, oder ob nematische, smektische oder mikrokristalline Anordnungen vorliegen. Schließlich reicht es auch schon aus, daß zwei Moleküle mit ihren π -Systemen überlappen, um neue Zustände zu bilden (Exzimer, Exziplex [16]), die die optischen Eigenschaften beeinflussen.

Kann man aber all diese Effekte ausschließen, so kann man sich den Polymerfilm, je nach Steifigkeit seiner Einzelmoleküle entweder als mikroskopischen Spaghetti-Teller oder als Mikadohaufen vorstellen, dessen einzelne Moleküle nur die van-der-Waals Wechselwirkung ihrer Nachbarn spüren. Welche Auswirkungen diese Struktur der Polymerfilme auf ihre elektrooptischen Eigenschaften hat, wird im nächsten Abschnitt untersucht.

1.3 Wie beeinflußt die Struktur die elektronischen Eigenschaften?

1.3.1 Die Sicht der Chemiker: Molekülanregungen

Wie in Abschnitt 1.2 beschrieben, gibt es in Lösung keine einheitliche Konformation und damit auch keine einheitliche elektronische Struktur. Dies wird im Festkörper insofern schlimmer, als die einzelnen Moleküle nicht mehr eine Lösungsmittelumgebung spüren, sondern eine ungeordnetere Umgebung der anderen Polymere. Jeder Polymerabschnitt spürt nun eine Umgebung, die starke Veränderungen in der Polarisierbarkeit aufweist. Dadurch verändern sich die Zustände der einzelnen Polymere. Es ist beispielsweise zu erwarten, daß die Absorptionslinien breiter werden und gaußförmiges Aussehen haben, da auch die Verteilung der Konformationen im wesentlichen gaußförmig sein wird. [17] Es werden aber keine qualitativen Veränderungen in bezug auf das Lösungsspektrum erwartet. Wenn man es wirklich mit einem ungeordneten Film zu tun hat, tritt das auch nicht ein: Absorption, Fluoreszenz und Phosphoreszenz sind auch hier vorhanden, wenn auch leicht verschoben, was schon durch den Wechsel der Dielektrizitätskonstante plausibel gemacht werden kann.

Aus den Lösungsspektren, besonders der Phosphoreszenz, ist deutlich geworden, daß man die Elektron-Elektron Wechselwirkung nicht vernachlässigen kann. Für den Festkörper wird zusätzlich klar, daß keine Methoden zur Beschreibung verwendet werden können, die eine Translationsinvarianz benötigen, oder die Überlappung der molekularen Zustände, die im Festkörper vorhanden sind.

Man ist also geradezu gezwungen, sich erst einmal mit einem Molekül zu beschäftigen, erst einmal ein Stäbchen zu beschreiben, bevor man den Mikadohaufen beschreiben kann. Dieser Zugang, der Oligomerzugang [18], beschränkt sich auf ein kleines Molekül, von dem man die Länge noch genau kennt: ein dem Polymer entsprechendes Oligomer. An ihm kann das ganze Arsenal quantenchemischer Methoden [19] zum Einsatz kommen, die eine Berücksichtigung der Elektron-Elektron Wechselwirkung zulassen.

Ausgangspunkt der meisten Beschreibungen ist die Hartree-Fock Methode (HF). Dabei wird die Wellenfunktion für die N Elektronen des Systems als Slater-Determinante geschrieben:

$$|\Phi_0^{\rm HF}\rangle = \prod_{\sigma} |\Phi_{\sigma,0}\rangle = \prod_{\sigma} \prod_{1 \le a \le N/2} \hat{c}_{a,\sigma}^{\dagger} |\text{vacuum}\rangle .$$
 (1.1)

Die $\hat{c}_{a,\sigma}^{\dagger}$ sind Erzeugungsoperatoren für Elektronen der zweiten Quantisierung [20] in den N/2 Molekülorbitalen (MO) $\phi_a(\vec{x})$ mit den niedrigsten Energieeigenwerten. Diese werden meist als Linearkombination von Atomorbitalen $|\chi_i\rangle$ geschrieben (Linear-Combination-of-Atomic-Orbitals LCAO)

$$|\phi_a\rangle = \sum_b d^a(b) |\chi_i\rangle . \qquad (1.2)$$

Um zu exakten Eigenfunktionen zu gelangen, kann man $1, 2, \ldots, N/2$ besetzte Molekülorbitale (Index a_i) durch virtuelle (Index r_j) austauschen und so einfach, zweifach,..., N-fach angeregte Konfigurationsfunktionen erzeugen. Wählt man als Ansatz eine Linearkombinationen aller möglichen Konfigurationsfunktionen, so erhält man in einem Variationsverfahren die exakte Wellenfunktion (Full-Configuration Interaction, Full-CI: Gl. (1.3)).

$$|\Phi_{\text{Full-CI}}\rangle = \left\{ c_{0} + \sum_{\substack{a_{1}, r_{1}, \sigma_{1} \\ r_{1}, r_{2} \\ r_{1}, r_{2} \\ \sigma_{1}, \sigma_{2}}} c_{a_{1}, a_{2}}^{r_{1}, r_{2}}(\sigma_{1}, \sigma_{2}) \hat{c}_{r_{1}, \sigma_{1}}^{\dagger} \hat{c}_{a_{1}, \sigma_{1}} \hat{c}_{a_{2}, \sigma_{2}} + \cdots \right.$$

$$\left. + \sum_{\substack{a_{1}, a_{2} \\ r_{1}, r_{2} \\ \sigma_{1}, \sigma_{2}}} c_{a_{1}, a_{2}}^{r_{1}, r_{2}}(\sigma_{1}, \sigma_{2}) \hat{c}_{r_{1}, \sigma_{1}}^{\dagger} \hat{c}_{r_{2}, \sigma_{2}} \hat{c}_{a_{1}, \sigma_{1}} \hat{c}_{a_{2}, \sigma_{2}} + \cdots \right.$$

$$\left. + \sum_{\substack{a_{1}, \dots, a_{N} \\ r_{1}, \dots, r_{N} \\ r_{1}, \dots, r_{N} \\ \sigma_{1}, \dots, \sigma_{N} \end{pmatrix}} c_{a_{1}, \dots, a_{N}}^{r_{N}}(\sigma_{1}, \dots, \sigma_{N}) \hat{c}_{r_{1}, \sigma_{1}}^{\dagger} \cdots \hat{c}_{r_{N}, \sigma_{N}}^{\dagger} \hat{c}_{a_{1}, \sigma_{1}} \cdots \hat{c}_{a_{N}, \sigma_{N}} \right\} |\Phi_{0}^{\text{HF}}\rangle$$

Wenn man neben der Grundzustandsdeterminante nur einfach und zweifach angeregte Determinanten berücksichtigt, gelangt man zu den Näherungsverfahren SCI (Singles-CI), DSCI (Doubles and Singles-CI) etc., die nicht mehr größenkonsistent sind. Auch andere korrelierte, *ab initio* Verfahren lassen sich als Näherungen an die Full-CI Methode beschreiben, zum Beispiel die Coupled-Cluster Methode. [19]

Die angeregten Zustände $|\Phi_s\rangle$ sind nicht mehr so einfach bestimmbar. Zwar bieten unterschiedliche Symmetriesektoren prinzipiell die Möglichkeit, energetisch

niedrigliegende angeregte Zustände auch mit einer Full-CI Rechnung exakt zu bestimmen. Jedoch geht man meist andere Wege.

In den Multireferenzmethoden (MR) werden gleichzeitig die Linearkoeffizienten der Konfigurationsfunktionen und diejenigen der Molekülorbitale optimiert (siehe Gl. (1.3) und Gl. (1.2)). Dann reicht es aus, sich auf einen ausgesuchten Raum von Molekülorbitalen zu beschränken, die ausgetauscht werden (Complete-Active-Space, CAS), und weitere Korrelationseffekte störungstheoretisch zu behandeln (Pertubation-Theory-Second-Order, PT2), um eine gute Methode zur Beschreibung angeregter Zustände zu bekommen (CASPT2). [21]

Wegen der schieren Größe der Oligomere des MeLPPP, die später zu untersuchenden sind, können genaue ab initio Verfahren wie CASPT2 nicht angewendet werden. Daher bietet die Quantenchemie als Alternative die semiempirische Verfahren an. Zumindest sind sie ein erster Anfang, der immer noch oft zum Einsatz kommt und in der Literatur etabliert ist. Diese Verfahren basieren auf einer effektiven Hartree-Fock Methode für den Grundzustand $|\Phi_0^{\text{eff}}\rangle$. Effektiv bedeutet, daß nur noch die Valenzelektronen beschrieben werden. Alle auftretenden Integrale werden nicht mehr berechnet, sondern als anpaßbare Parameter benutzt, um experimentelle Größen richtig wiederzugeben. Das INDO/S-Verfahren (Intermediate Neglect of Differential Overlap for Spectroscopy [22]) benutzt für die angeregten Zustände $\left|\Phi_s^{\mathrm{INDO/S}}\right>$ SCI-Rechnungen auf der Grundlage einer semiempirischen Hartree-Fock Slaterdeterminante $\left|\Phi_0^{\rm eff}\right>=\left|\Phi_0^{\rm INDO}\right>$. Dabei werden im Gegensatz zur SCI-Rechnung für den Grundzustand nur einfach angeregte Konfigurationsfunktionen benutzt (nur $c_{a_1}^{r_1}(\sigma_1) \neq 0$ in Gl. (1.3), siehe auch Gl. (4.3)). Die Parameter der Rechnung werden so angepaßt, daß die SCI-Rechnungen die optischen Spektren von Beispielmolekülen möglichst gut wiedergeben, vergleiche auch Anhang A.1. Durch die Parametrisierung anhand experimenteller Ergebnisse berücksichtigt diese Methode die Elektron-Elektron Wechselwirkung implizit.

Nachdem man sich nun eine Methode ausgewählt hat, kann man die Grundzustände und angeregten Zustände längerer Oligomere berechnen. Indem man sich dadurch dem Polymer schrittweise annähert, hofft man, dessen Eigenschaften gut durch Extrapolation beschreiben zu können. Ein einfaches Beispiel für eine solche Extrapolation ist die effektive Konjugationslänge. Wenn man davon ausgeht, daß sich die Anregungsenergien des ersten optisch angeregten Zustands durch das Teilchen-im-Kasten Modell beschrieben lassen, so ist diese Energie indirekt proportional zur Kettenlänge ("Kastengröße") des Polymers. Trägt man nun diese Anregungsenergien für verschiedene Oligomere auf, kann man aus der Anregungsenergie des Polymeren auf eine charakteristische Länge schließen (extrapolieren), die effektive Konjugationslänge. Man geht dann davon aus, daß die Polymere im Film durch Konformationsänderungen in Segmente eingeteilt sind, die im Mittel diese Länge haben. Meistens beinhalten diese Segmente einige zehn Doppelbindungen. Dieses Konzept der effektiven Konjugationslänge und ihre Bestimmung wird im Abschnitt 5.3.2 noch behandelt.

Dies also ist die Sicht der Chemiker: Einzelne, molekulare Zustände bilden eine ungeordnete, meist gaußförmige Zustandsdichte, deren Eigenschaften man im Rahmen des Oligomeransatzes beschreibt.

1.3.2 Die Sicht der Physiker: Bänderschema und Exzitonen

Der Nobelpreisträger Heeger und die ihm folgende Schule von Festkörperphysikern [23] sehen Polymere anders. Für sie handelt es sich bei den Festkörpern um geordnete eindimensionale Halbleiter mit einer wohldefinierten Bandstruktur, die durch die Elektron-Gitter Wechselwirkung entscheidend geprägt wird. Die Elektron-Elektron Wechselwirkung beeinflußt die Bandstruktur nur schwach.

Als Beispiel für die Berechnung des Grundzustands dient der folgende Hamiltonoperator Gl. (1.4), der von Su, Schrieffer und Heeger (SSH) eingeführt worden ist [24],

$$\hat{H}_{\text{SSH}} = \sum_{n,\sigma} (-t_0 + \alpha (u_{n+1} - u_n)) (\hat{c}_{n+1,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{n,\sigma} + \hat{c}_{n,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{n+1,\sigma}) +$$

$$+ \sum_{n} \frac{p_n^2}{2m} + \frac{1}{2} K \sum_{n} (u_{n+1} - u_n)^2 .$$
(1.4)

Der Hamiltonoperator beschreibt, wie aus einer Kette von n äquidistanten Gitterplätzen mit einem Elektron pro Platz durch die Auslenkungen u_n eine planare Kette Polyacetylen gebildet wird. Die Elektron-Phonon Wechselwirkung wird durch den Kopplungsparameter α beschrieben, der das Hüpfmatrixelement t, das zwischen nächsten Kettennachbarn wirkt, verändert. Die letzten beiden Terme des Operators beschreiben die kinetische Energie ($p_n \cong \text{Impuls des Kerns } n$) und die potentielle Energie ($K \cong \text{Federkonstante}$) der Kerndynamik. Ausgangspunkt für diese Beschreibung ist eine äquidistante Kette, die bei einem Elektron pro Platz ein halbgefülltes Band ausbildet. Dieser metallische Zustand wird durch die Auslenkungen u_n in einen halbleitenden umgewandelt, siehe Abb. (1.6).

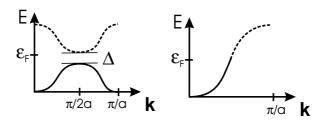


Abbildung 1.6: Bandstruktur im SSH-Bild. Links: Halbleiter, Rechts: Metall; k – Impuls, ϵ_F – Fermienergie, E – Energie, a – Gitterkonstante, durchgezogene Linie – besetzte Zustände, gestrichelte Linie – unbesetzte Zustände

Das widerspricht allem, was bisher zu Polymeren und deren Filmen gesagt worden ist. Außerdem geht diese Beschreibung davon aus, daß alle Anregungen und die aus ihnen folgenden Zustände sich sofort durch Gitterverzerrung stabilisieren, was längst nicht immer so zentral ist, wie hier angenommen, siehe auch Abschnitt 3.1.3.

Die Vorstellung von Polyacetylen als Halbleiter entspricht der Hückel-Beschreibung [25] mit periodischen Randbedingungen, wenn der Parameter $\alpha_{\text{Hückel}}$ durch Parameter der Kernbewegung festgelegt ist und $\beta_{\text{Hückel}}$ alterniert. Die falschen Randbedingungen führen bei großen Systemen der Länge L nur zu kleinen Fehlern $(\mathcal{O}(L^{-2}))$, erlauben aber, den Impuls als Quantenzahl zu benutzen.

Als Grundzustand dieses Halbleiters ergibt sich eine Slaterdeterminante

$$|\Phi_0\rangle = \prod_{\substack{k,\sigma \ E(k) < \epsilon_{\rm F}}} \hat{c}_{k,\sigma}^{\dagger} |{\rm vacuum}\rangle .$$
 (1.5)

Die 'Molekülorbitale' der Chemiker sind hier die Blochwellenfunktionen $\phi_{m,k,\sigma}(\vec{x})$, die die Amplitude für ein Elektron am Ort \vec{x} mit Spin σ im Band m (= v, c) und Wellenvektor k liefern.

Im allgemeinen gibt es mehr als ein Leitungs- und Valenzband. Daher sei im folgenden der Grundzustand geschrieben als

$$|\Phi_0\rangle = \prod_{\sigma} \prod_{1 \le a \le N/2} \hat{c}_{a,\sigma}^{\dagger} |\text{vacuum}\rangle ,$$
 (1.6)

wobei der Index a über die besetzten Einteilchen-Zustände im Valenzband läuft. Diese Formulierung stellt zudem den Kontakt zur Beschreibung der Chemiker her.

Diese Beschreibung wird nun benutzt, um die angeregten Zustände zu bestimmen. [26] Als allgemeine Basis $|\Phi_a^r\rangle$ für optischen Anregungen ergibt sich daraus, daß in den Determinanten ein besetztes Orbital $|\phi_a\rangle$ gegen ein virtuelles Orbital des Leitungsbands $|\phi_r\rangle$ ausgetauscht wird. Es entstehen einfach angeregte Konfigurationsfunktionen,

$$|\Phi_a^r(\sigma)\rangle = \hat{c}_{r,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{a,\sigma} |\Phi_0\rangle ,$$
 (1.7)

wie sie aus der SCI für angeregte Zustände bekannt sind, Gl. (4.3). [27] Linear-kombinationen dieser Basisfunktionen $|\Phi_a^r(\sigma)\rangle$ sind die gesuchten optisch angeregten Wellenfunktionen $|\Phi_s^{\text{Exziton}}\rangle$ des Systems, wobei s eine Quantenzahl des Systems repräsentiert,

$$\left|\Phi_s^{\text{Exziton}}\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} \sum_{\sigma} \sum_{a,r} d_{a,r}^s \left|\Phi_a^r(\sigma)\right\rangle .$$
 (1.8)

Es sind Singulettfunktionen angegeben, da der optische Übergang zu Triplettfunktionen bei Singulett Grundzuständen spinverboten ist. In der quantenmechanischen Beschreibung nimmt man Gl. (1.8) als Ansatz für eine Wellenfunktion in einer Störungsrechnung. Der Störoperator ist die Elektron-Elektron Wechselwirkung, und als Lösungen erhält man die Exzitonen-Wellenfunktion (die Koeffizienten $d_{a,r}^s$) und ihre Energieeigenwerte (in erster Ordnung Störungstheorie). Dabei ist zu beachten, daß diese Wellenfunktionen immer kollektive Zustände des gesamten Kristalls sind. Zwar können sie nicht mehr einfach in ein Bandschema eingetragen werden, da sie die Elektron-Elektron Wechselwirkung beinhalten, doch bleiben sie delokalisierte Zustände.

Die Bildung dieser angeregten Zustände, der Exzitonen, kann man sich so vorstellen, daß zunächst ein Elektron aus dem Valenzband entfernt und ins Leitungsband gesetzt wird. Die Elektron-Elektron Wechselwirkung zwischen dem Elektron und seinem Defektelektron (Loch) erzeugt dann den neuen Zustand, ein gebundenes Ladungsträgerpaar. Dieses Paar bildet das neue Quasiteilchen, das Exziton, das sich frei durch den Festkörper bewegen kann.

In der Festkörpertheorie gibt es nun zwei Grenzfälle, wie die Orbitale $|\phi_i\rangle$ zu bestimmen sind, die zu Lösungen der Schrödingergleichung führen. Dabei können der Impuls des gesamten Paares und sein Abstand direkt aus den Wellenfunktionen abgelesen werden.

1.3.2.1 Wannier-Fall

Bei der Beschreibung von Volumenhalbleitern bieten sich als Einteilchenbasis $|\phi_i\rangle$ die Blochorbitale $\phi_{m,\vec{k},\sigma}(\vec{x})$ an. Mit ihnen bildet man Funktionen wie in Gl. (1.8) und benutzt sie als Ansatz in einer Störungsrechnung der Elektron-Elektron Wechselwirkung. Die Indizes a,r in Gl. (1.8) entsprechen dann Impulsen des Valenzbandes $(a=\vec{k}_{1,v})$ und Leitungsbands $(r=\vec{k}_{2,c})$.

Bei dieser Rechnung ergibt sich ein System gekoppelter Gleichungen für die Koeffizienten $d_{a,r}^s$, die einem Wasserstoffproblem entsprechen: ein Elektron und ein Defektelektron (Loch). Der Index s entspricht dann den Quantenzahlen des Wasserstoffatoms. Die Koeffizienten beschreiben die (wasserstoffartige) Relativbewegung von Elektron und Loch, deren Schwerpunktsimpuls durch $\vec{K} = \vec{k}_{2,c} - \vec{k}_{1,v}$ gegeben ist. Der angeregte Zustand reduziert sich also auf ein Elektron-Loch Paar mit Coulombanziehung.

Die Exzitonenzustände haben eine quadratische Dispersion für kleine Werte von \vec{K} , ihre Elektron-Loch Ausdehnung ist groß (≈ 100 Å). Ihre Energien $E_{\rm ex}$ liegen nur knapp unter der Einteilchenlücke ΔE . Dieser Energieunterschied wird auch als Bindungsenergie

$$E_{\rm b} = \Delta E - E_{\rm ex} \tag{1.9}$$

des Exzitons bezeichnet. In Silizium oder Galliumarsenid, bei denen die Dielektrizitätskonstante $\epsilon \approx 10$, ist $E_{\rm b} \approx 0.01$ eV. Dabei ist die Einteilchenlücke ΔE definiert durch den Energieunterschied zwischen den Grundzustandsenergien E(N) des Systems mit N Teilchen, mit einem Teilchen mehr E(N+1) und einem

Teilchen weniger E(N-1),

$$\Delta E = E(N+1) + E(N-1) - 2E(N). \tag{1.10}$$

Zustände, deren Energie größer als ΔE ist, sind nicht mehr als gebundene Elektron-Loch Paare anzusehen. Vielmehr beginnt dort das Elektron-Loch Kontinuum, in dem sich die Ladungsträger ungebunden durch das System bewegen.

1.3.2.2 Frenkel-Fall

Hier werden die physikalischen Gegebenheiten von Molekülkristallen benutzt, um Näherungen für die Lösung der Schrödingergleichung zu bestimmen. So wird angenommen, daß die Orbitale $|\phi_i\rangle = |\phi_{\vec{R}}\rangle$ an \vec{R} lokalisierte Funktionen sind, die nicht mit anderen Funktionen überlappen $(\langle \phi_{\vec{R}} | \phi_{\vec{R'}} \rangle = \delta_{\vec{R},\vec{R'}})$. Für Frenkel sind dies atomare Eigenfunktionen gewesen, es können aber auch näherungsweise Wannierorbitale benutzt werden. Einfach angeregte Konfigurationsfunktionen kommen durch den Austausch des besetzten Orbitals am Ort \vec{R} mit dem virtuellen Orbital am selben Ort zustande. Anregungen dürfen nur an ein und demselben Ort existieren. Durch die Translationsinvarianz (Molekülkristall) sind auch die Koeffizienten festgelegt: $d_{a,r}^s = e^{i\vec{K}\vec{R}}$. Gl. (1.8) nimmt daher die Form

$$\left|\Phi_s^{\text{Frenkel-Exziton}}\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} \sum_{\sigma} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{K}\vec{R}} \hat{c}_{\vec{R},c}^{\dagger} \hat{c}_{\vec{R},v} \left|\Phi_0\right\rangle$$
 (1.11)

an.

Mit diesem Ansatz für die Wellenfunktion wird wieder eine Störungsrechnung in der Elektron-Elektron Wechselwirkung durchgeführt. Dabei bleibt die Relativbewegung des Exzitons in dieser Näherung unterdrückt, und es ergibt sich nur die quadratische Dispersion des Gesamtimpulses \vec{K} . Die Energiezustände liegen weit unterhalb der Einteilchenlücke ($E_{\rm b}\approx 1~{\rm eV}$) und die Ladungsträgerpaare befinden sich exakt auf dem selben Atom (Molekül).

1.4 Wozu dienen diese Beschreibungen?

1.4.1 Das Modell des Elektron-Loch Paares

Neben der Bestätigung experimenteller Ergebnisse dient eine theoretische Beschreibung immer auch der Modellentwicklung. Dies ist besonders bei der Bändertheorie der Fall. Die Vorstellung, daß ein angeregter Zustand durch ein gebundenes Elektron-Loch Paar beschrieben werden kann, ist sehr weit verbreitet. Sie wird auf Halbleiter, die π -konjugierten Polymere und auch auf biologische Photosysteme angewendet.

Schließlich gibt es auch in Polymerfilmen experimentelle Fakten, die ein solches Bild stützen. Zunächst einmal kann ein Übergangs dipolmoment ganz banal

als Elektron-Loch Paar interpretiert werden, so daß jeder optisch angeregte Zustand etwas mit einem solchen Paar zu tun haben sollte. Viel wichtiger wird eine solche Betrachtung aber für kontaktierte Filme, an die ein äußeres Feld angelegt wird. Dieses unterstützt die Bildung von schwach gebundenen Elektron-Loch Paaren (geminate pairs, GP in Abb. (1.4) und [28, 29]). Es können sich auch Paare ausbilden, bei denen Loch und Elektron auf verschiedenen Segmenten sitzen (charge transfer excitons). All diese Paare können in einem nächsten Schritt in einzelne Ladungsträger getrennt werden, was zu Photostrom führt. Dies ist nicht vorstellbar, wenn nicht schon im optisch angeregten Zustand gebundene Elektron-Loch Paare vorhanden sind. Also müssen sich irgendwie Elektronen und Löcher schon in den angeregten Zuständen bilden, müssen die angeregten Zustände von Molekülen etwas mit Exzitonen zu tun haben.

Eine quantitative Aussage hierzu konnte bislang nur die Bändertheorie liefern, da sie mit einer expliziten Wellenfunktion für das Elektron-Loch Paar arbeitet. Es bestehen aber, wie bereits gezeigt worden ist, schwere konzeptionelle Bedenken, die Bändertheorie auf Polymerfilme überhaupt anzuwenden. Zwar hilft die einfache Struktur der Spektren dabei, statt S₁-Zustand 1s-Exziton zu sagen und statt dichter Folge von höheren Zuständen Bandanregung (siehe Abb. (1.3)). Doch es gibt auch experimentelle Fakten, die eine einfache Anwendung der Bändertheorie verhindern. So ergeben Messungen der Exzitonenbindungsenergie Werte, die bei $E_{\rm b}\approx 0.5$ eV liegen [30] und somit in einem Bereich zwischen den beiden oben skizzierten Extremfällen.

Ein Ausweg besteht in der Verbesserung der Basisfunktionen durch Berücksichtigung der Elektron-Elektron Wechselwirkung im Rahmen einer approximativen Störungstheorie, zum Beispiel der GW-Näherung zur elektronischen Selbstenergie. Die Wannier-Beschreibung wird dann mit den Quasiteilchen und Quasilöchern und deren effektiven Anziehung formuliert (Bethe-Salpeter Gleichung). [31]

Bisherige Versuche, das Modell der Ladungsträgerpaare auch auf quantenchemische Methoden, besonders SCI-Wellenfunktionen (vgl. Abschnitt 1.3.1) zu übertragen, ergeben aber nur qualitative Ergebnisse und bedürfen der Kenntnis der Ortsabhängigkeit der Wellenfunktion. [32] Ein anderes Interpretationsschema setzt die genaue Kenntnis der Dichte-Dichte Korrelationsfunktion voraus. [33]

So steckt man zwischen Scylla und Charybdis. Entweder man wählt die Bändertheorie, dann kann man quantitative Aussagen über das Elektron-Loch Paar im angeregten Zustand machen, hat dann aber eine Methode, die im Grunde für Polymerfilme nicht geeignet ist. Oder man versucht sein Glück in der Quantenchemie der Oligomere, kann dort aber die gewünschten Aussagen nicht bekommen, ohne gewisse Voraussetzungen zu erfüllen.

Es ist klar, daß es sich dabei um ein Problem handelt, das nur die Theoretiker haben. Experimentalwissenschaftler benennen die energetisch niedrigliegenden angeregten Zustände in ihren Spektren einfach mit dem Begriff "Exziton". Gemeint ist damit immer die Vorstellung eines mehr oder weniger gebundenen Elektron-Loch Paares.

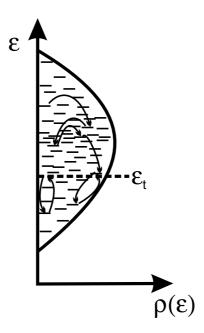


Abbildung 1.7: Schema für zustandsselektive Fluoreszenzmessungen. In einer Zustandsdichte $\rho(\epsilon)$ hüpfen optische Anregungen. Ihre Hüpfbewegungen sind durch Pfeile angedeutet. ϵ_t ist die Transportenergie nach [38].

Was also der Theorie fehlt, ist eine Interpretation angeregter Zustände, die auf alle theoretischen Zugänge anwendbar ist, und die quantitative Aussagen auf der Grundlage der Vorstellung von Elektron-Loch Paaren möglich macht.

1.4.2 Transportprozesse

Bei der Beschreibung von Transporteigenschaften treten die Unterschiede zwischen Bändertheorie und molekularer Beschreibung noch stärker zutage. Falls die Bändertheorie hier anwendbar wäre, müßten Ladungsträger und Exzitonen sich frei, d. h. ballistisch, im System bewegen können. Stattdessen sagt der molekulare Ansatz, daß spätestens beim Wechsel des Kettensegments ein freier Transport nicht mehr möglich sein kann.

Tatsächlich wird die Bewegung optischer Anregungen oder Ladungsträger durch Hüpfprozesse von einem Segment (oft "site" genannt) zum anderen beschrieben. Mikroskopische Parameter für das Hüpfen von Ladungsträgern können aus der Marcus-Theorie [34] oder aus den Miller-Abrahams Raten [35] erhalten werden. Anregungen hüpfen durch den Förster-Dexter Transfer [36] oder durch interne Reabsorption. [37] Dies bedeutet aber, daß es keine im Festkörper delokalisierten Zustände gibt, die einen ballistischen Transport zuließen, es gibt keine Bänder, keine "Elektronenautobahn" [1] in ungeordneten Polymerfilmen.

Die gängige Vorstellung geht davon aus, daß die diskreten und lokalisierten Zustände der einzelnen Segmente mit der Energie ϵ eine gaußförmige Zustands-

dichte $\rho(\epsilon)$ bilden, wie sie zum Beispiel in Abb. (1.7) zu sehen ist. Ihre Breite beschreibt den Grad der Unordnung im Film, die Größe des Unterschieds in den lokalen Polarisierbarkeiten. In dieser Zustandsdichte hüpfen nun die "Teilchen" (Anregungen, Ladungen, ...). Deutlich wird das beispielsweise bei den zustandsselektiven Fluoreszenzmessungen (Site-Selective-Fluorescence, SSF): Bei einer optischen Anregungen können auch die höherenergetischen Zustände bevölkert werden. Während der Lebensdauer der Anregungen von etwa $1\cdot 10^{-9}$ s können sie dann zu Segmenten niedrigerer Energie hüpfen, bevor sie strahlend zerfallen. Ab einer bestimmten Transportenergie ϵ_t hüpfen die Anregungen dann zwischen diesen Zuständen und Zuständen niedrigerer Energie immer hin und her (vgl. Abb. (1.7), [38]).

Diesen Prozeß nennt man auch spektrale Diffusion. Die Lage der Fluoreszenz und deren Linienbreite ist nun davon abhängig, wie tief die Anregungen in der Zustandsdichte gekommen sind, bevor sie zerfallen. Wählt man nun die Anregungsenergie so, daß nur die unteren Bereiche der Zustandsdichte bevölkert werden, so stehen den Anregungen immer weniger tieferliegende Zustände zur Verfügung. Damit wird es unwahrscheinlicher für sie zu hüpfen. Schließlich zerfallen die Anregungen in den Zuständen, in denen sie erzeugt worden sind, und die Lage des Fluoreszenzmaximums folgt dann der Anregungsenergie. Können die Anregungen sich nicht mehr bewegen, wird auch die Linienbreite der Fluoreszenz schmäler, so daß man mit dieser Methode den Anteil der spektralen Diffusion an der inhomogenen Linienbreite bestimmen kann.

Nach diesem Beispiel für ein Modell, das durch Hüpfprozesse Experimente erklären kann, soll nun noch ein Beispiel für die quantitative Berechnung von Hüpfprozessen gegeben werden. Die Berechnungen erfolgen meist durch die Anpassung der Parameter einer Ratengleichung. Das Aufstellen solcher Ratengleichungen erfolgt entweder phänomenologisch oder aus analytischen Rechnungen. Charakteristisch für beide Ansätze ist, daß die Unordnung zum bestimmenden Element der Beschreibung wird. Lage und Breite der Zustandsdichte sind dann zu bestimmende Parameter und die Zustände sind nur ausdehnungslose Punkte mit einer durch die Zustandsdichte bestimmten Energie. Man verzichtet damit auf die quantenmechanische Betrachtung der Einzelsegmente. Die Unordnung im Mikadohaufen wird also wichtiger genommen als das einzelne Stäbchen.

Das ausgewählte Beispiel für die Bestimmung einer solchen Rate ist die Miller-Abrahams Rate für den Transport von Ladungsträgern Gl. (1.12). Hier wird der Polymerfilm als Widerstandsnetz interpretiert, in dem die Ladungsträger durch phononenassistiertes Tunneln sich fortbewegen. Diese Vorstellung wird in ein einfaches Modell mit wenigen, anpaßbaren Parametern gegossen und ist erfolgreich in Monte-Carlo Simulationen der Leitfähigkeit eingesetzt worden. [17] Der wichtigste Parameter ist die Breite der gaußförmigen Zustandsdichte σ . Aus dieser Zustandsdichte werden dann die Zustände ϵ_x entnommen. Eine Sprungrate $\nu_{i,j}$

von einem Zustand ϵ_i zu einem Zustand ϵ_j ist dann durch

$$\nu_{i,j} = \nu_0 \exp\left(-2\gamma a \frac{\Delta R_{i,j}}{a}\right) = \begin{cases} \exp\left(\frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{kT}\right), \epsilon_j > \epsilon_i \\ 1, \epsilon_j \le \epsilon_i \end{cases}$$
(1.12)

gegeben. Ladungsträger müssen also nur dann thermisch aktiviert werden, wenn zu Zuständen höherer Energie gehüpft wird $(\epsilon_j > \epsilon_i)$. Befinden sich die Zustände in einem kubischen Gitter mit bekannter Gitterkonstante a, so sind auch die Abstände $R_{i,j}$ bekannt. Die mittlere Sprungrate ν_0 geht in den Einheiten auf, so bleibt nur noch der Parameter für die Überlappung der Wellenfunktionen $2\gamma a$.

Der Vorteil dieser phänomenologischen Beschreibung liegt in ihrer Einfachheit. Sie liefert die einfachste Deutung für die Experimente und erhebt nicht den Anspruch einer mikroskopischen Erklärung, oder der Erforschung neuen physikalischen Verhaltens. Trotzdem beruht sie auf der Annahme, daß molekulare Segmente Träger der Zustände sind. Daher können prinzipiell die phänomenologischen Parameter der Transporttheorien, ihre Raten und Verteilungen, durch quantenmechanische Rechnungen zu einzelnen Molekülen bestimmt werden. Dabei kommt der elektronischen Struktur optisch angeregter Zustände natürlich besondere Bedeutung zu: aus ihnen entstehen ja erst all die anderen Zustände. Sie sind der Dreh- und Angelpunkt der Photophysik.

Sowohl das Beispiel der SSF-Messungen als auch das der Miller-Abrahams Raten zeigt, daß es auch für Transportphänomene wichtig ist, verläßliche Daten für molekulare Eigenschaften zu bekommen. Daher stellt sich abschließend die Frage:

1.5 Was ist zu tun?

Im allgemeinen sind bei Polymerfilmen die Voraussetzungen der Bändertheorie nicht erfüllt. Im Oligomeransatz steht bislang aber keine allgemein gültige Methode zur Verfügung, die angeregten Zustände zu interpretieren. Hauptaufgabe dieser Arbeit ist es, solch ein Analyseschema zu entwickeln; dies ist Gegenstand von Kapitel 2.

Um zu zeigen, ob und wie dieses neue Schema tatsächlich funktioniert, muß es auf konkrete Rechnungen angewendet werden. Als erstes Modellsystem wird das methylsubstituierte leiterartige Poly-p-phenylen (MeLPPP) untersucht, für das bisher noch keine quantenchemischen Untersuchungen vorliegen. Deshalb sind in Kapitel 3 dessen Synthese und alle relevanten experimentellen Ergebnisse zu den optischen Eigenschaften zusammengetragen. Diese werden dann mit semiempirischen Rechnungen verglichen, die für diese Arbeit erstellt worden sind. Trotz prinzipieller Bedenken gegen diese Methode hat eine halbquantitative Übereinstimmung erreicht werden können. In Kapitel 4 dienen daher die Rechnungen als Beispiel für die in Kapitel 2 entwickelte Analyse. Dort zeigt sich, daß den

optisch aktiven Übergängen gebundene Elektron-Loch Paare entsprechen, deren Ausdehnung und Grad der Lokalisierung bestimmt wird.

In Kapitel 5 folgt als zweites Beispiel ein weiterer Vielteilchenzugang für ein anderes Material, das Polyacetylen. Das erweiterte Peierls-Hubbard Modell stellt einen Schritt hin zu einer besseren quantenmechanischen Methode dar, und auch mit dieser zweiten Methode ergibt die Analyse ein konsistentes Bild der ersten angeregten Zustände. Neben dieser zweiten beispielhaften Anwendung des neuen Analyseschemas, werden auch neue Einsichten über π -konjugierte Polymere gewonnen werden. So ermöglicht die Lösungsmethode der Dichtematrix Renormierungsgruppe eine neue Sicht auf die Bestimmung der effektiven Konjugationslänge, sowie die Gültigkeit von störungstheoretischen Rechnungen. Anhänge zu den methodischen Details runden diese Arbeit ab.

Kapitel 2

Analyseschema

Wie kann man aus der Wellenfunktion einer optischen Anregung die Information erhalten, ob sich in ihr ein gebundenes Elektron-Loch Paar verbirgt?

Um diese Frage zu beantworten, gilt es, wie in jedem Analyseschema, einer abstrakten Wellenfunktion eine physikalisch oder chemisch begründete Modellvorstellung zuzuordnen. So gibt es zum Beispiel in der Quantenchemie eine ganze Reihe von Verfahren, um aus delokalisierten Molekülorbitalen Informationen über Ionizität, Kovalenz und Bindungsgrad von einzelnen chemischen Bindungen zu erhalten. [39]

Im Idealfall ist das Analyseschema unabhängig von der Methode, mit der die Wellenfunktion berechnet wird. Oftmals allerdings bedingen sich Rechenmethode und Analyseverfahren gegenseitig, weil ihnen dieselbe Modellvorstellung zugrunde liegt. Die aufgrund solcher Modelle entwickelten Analyseverfahren sind oft mit großen Näherungen behaftet beziehungsweise nur auf einige wenige, eindeutige Fälle anwendbar.

Für optische Anregungen in Halbleitern liefert die Wannier-Theorie eine anschauliche Interpretation des gebundenen Elektron-Loch Paars. Dieses Analyseverfahren setzt als Rechenmethode die Bändertheorie und eine schwache Elektron-Elektron Wechselwirkung voraus. Die Beschränktheit der Analyse (Wannier-Bild) bedingt so eine Beschränkung der Rechenmethode.

Die Aufgabe besteht also darin, die gewünschten Informationen über die Eigenschaften des Elektron-Loch Paares für allgemeine, optisch angeregte Zustände zu gewinnen. Dies wird in diesem Kapitel geleistet, dessen Resultate, zusammen mit denen aus Kapitel 4 schon veröffentlicht worden sind. [40] Ausgehend von der Kubo-Formel wird ein allgemeingültiges, handhabbares Kriterium vorgestellt, ob ein angeregter Zustand als Elektron-Loch Paar interpretiert werden kann, oder nicht. In einem zweiten Schritt kann außerdem noch der Abstand von Elektron und Loch berechnet werden. Die Modellvorstellung von optisch erzeugten Ladungsträgerpaaren ergibt sich also direkt aus der quantenmechanischen Beschreibung der Absorption von Licht.

2.1 Kuboformel

Der Startpunkt des neuen Analyseverfahrens ist die optische Absorption, also der Ausgangspunkt jeder experimentellen Beschreibung der behandelten Systeme. Überträgt man die von Kubo angewandte Behandlung der linearen Antworttheorie [20, 41] auf die Absorption, so macht man folgende Näherungen:

- 1. Die Wechselwirkung des Systems mit Licht wird im Rahmen einer zeitabhängigen Störungstheorie erster Ordnung beschrieben.
- 2. Der Brechungsindex des umgebenden Mediums (zum Beispiel des Lösungsmittels) ist eine frequenzunabhängige Konstante.

Die Absorption $\alpha(\omega)$ bei der Frequenz ω ist proportional zum Realteil der optischen Leitfähigkeit Re $[\sigma(\omega > 0)]$. Zur Vereinfachung der Notation werden im folgenden Anregungen parallel zur Kettenrichtung betrachtet. Dann gilt

$$\alpha \propto \text{Re} \left[\sigma(\omega > 0)\right] = \frac{\text{Im} \left[\chi_{jj}(\omega > 0)\right]}{\omega},$$
 (2.1)

wobei $\chi_{jj}(\omega)$ die Strom-Strom Korrelationsfunktion bezeichnet,

$$\chi_{jj}(\omega > 0) = -\left\langle \Phi_0 \left| \hat{j} \frac{1}{E_0 - \hat{H} + \omega + i\eta} \hat{j} \right| \Phi_0 \right\rangle$$

$$= -\sum_{|\Phi_s|} \frac{\left| \left\langle \Phi_s \left| \hat{j} \right| \Phi_0 \right\rangle \right|^2}{\omega - (E_s - E_0) + i\eta}. \tag{2.2}$$

Hier ist \hat{H} der Hamiltonoperator des Systems, $|\Phi_s\rangle$ sind dessen Eigenzustände mit den Energieeigenwerten E_s $(s=0,1,2,\ldots)$, $\hbar\equiv 1$, und $\eta=0^+$ ist eine infinitesimal kleine, positive Zahl. Daher kann der Realteil der optischen Leitfähigkeit wie folgt geschrieben werden

Re
$$\left[\sigma(\omega > 0)\right] = \frac{\pi}{\omega} \sum_{|\Phi_s\rangle} \left| \langle \Phi_s | \hat{\jmath} | \Phi_0 \rangle \right|^2 \delta \left(\omega - (E_s - E_0)\right)$$
. (2.3)

Der Stromoperator ist definiert durch

$$\hat{j} = \sum_{\sigma} \sum_{n,m} j_{n,m} \hat{c}_{n,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{m,\sigma} , \qquad (2.4)$$

wobei $\hat{c}_{n,\sigma}^{\dagger}$, $\hat{c}_{n,\sigma}$ Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Fermionen mit dem Spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$ sind, die sich in den Molekülorbitalen $|\phi_n\rangle$ befinden. $j_{m,n}$ ist das Matrixelement zwischen den entsprechenden Einteilchenzuständen,

$$j_{n,m} = \langle \phi_n | j^{\text{sp}} | \phi_m \rangle = \frac{1}{2m_e i} \int d\vec{r} \, \phi_n^*(\vec{r}) \frac{\partial \phi_m(\vec{r})}{\partial x} - \phi_m(\vec{r}) \frac{\partial \phi_n^*(\vec{r})}{\partial x} , \qquad (2.5)$$

wobei m die Elektronenmasse ist und der Stromoperator in erster Quantisierung in Richtung der Kette verwendet worden ist.

2.2 Teilchen-Loch Amplituden

Gleichung (2.3) läßt sich leicht interpretieren. Die Absorption eines Photons mit der Energie ω erzeugt eine Anregung vom Grundzustand $|\Phi_0\rangle$ zum angeregten Zustand $|\Phi_s\rangle$, falls $\omega=E_s-E_0$ ist. Die Amplitude für diesen Absorptionsprozeß

$$A_{s,0} = \langle \Phi_s \, | \, \hat{j} | \, \Phi_0 \rangle \tag{2.6}$$

bestimmt die Oszillatorstärke $f_{s,0} \propto |A_{s,0}|^2$. Will man nun Aussagen über optisch aktive Zustände machen (Zustände mit großer Oszillatorstärke), so muß man sich also mit dem Matrixelement $A_{s,0}$ beschäftigen.

Zur weiteren Analyse von $A_{0,s}$ drückt man den Stromoperator durch die Feldoperatoren

$$\hat{\Psi}_{\sigma}^{\dagger}(\vec{x}) = \sum_{n} \phi_{n}^{*}(\vec{x})\hat{c}_{n,\sigma}^{\dagger} \quad , \quad \hat{\Psi}_{\sigma}(\vec{x}) = \sum_{n} \phi_{n}(\vec{x})\hat{c}_{n,\sigma} , \qquad (2.7)$$

aus, die ein Elektron mit dem Spin σ am Ort \vec{x} erzeugen und vernichten. Benutzt man die Umkehrrelation

$$\hat{c}_{n,\sigma}^{\dagger} = \int d\vec{x} \phi_n(\vec{x}) \hat{\Psi}_{\sigma}^{\dagger}(\vec{x}) \quad , \quad \hat{c}_{n,\sigma} = \int d\vec{x} \phi_n^*(\vec{x}) \hat{\Psi}_{\sigma}(\vec{x}) , \qquad (2.8)$$

so erhält man schließlich,

$$\hat{j} = \sum_{\sigma} \sum_{m,n} \int d\vec{x} d\vec{y} \, \phi_n(\vec{x}) j_{n,m} \phi_m^*(\vec{y}) \hat{\Psi}_{\sigma}^+(\vec{x}) \hat{\Psi}_{\sigma}(\vec{y})$$
 (2.9)

$$= \sum_{\sigma} \int d\vec{x} d\vec{y} \ j(\vec{x}, \vec{y}) \hat{\Psi}_{\sigma}^{\dagger}(\vec{x}) \hat{\Psi}_{\sigma}(\vec{y})$$
 (2.10)

mit

$$j(\vec{x}, \vec{y}) = \sum_{n,m} j_{n,m} \phi_n(\vec{x}) \phi_m^*(\vec{y}) . \qquad (2.11)$$

Daher erhalten die Absorptionsamplituden die Form

$$A_{s,0} = \sum_{\sigma} \int d\vec{x}_e d\vec{x}_h \ j(\vec{x}_e, \vec{x}_h) A_{s,0}^{\sigma}(\vec{x}_e, \vec{x}_h) \ , \tag{2.12}$$

wobei die Teilchen-Loch Amplituden

$$A_{s,0}^{\sigma}(\vec{x}_e, \vec{x}_h) = \left\langle \Phi_s \left| \hat{\Psi}_{\sigma}^{\dagger}(\vec{x}_e) \hat{\Psi}_{\sigma}(\vec{x}_h) \right| \Phi_0 \right\rangle$$
 (2.13)

durch die Überlappung des angeregten Zustands $|\Phi_s\rangle$ mit dem Grundzustand $|\Phi_0\rangle$ gegeben ist, nachdem dort ein Elektron am Ort \vec{x}_e und ein Loch am Ort \vec{x}_h erzeugt worden sind (falls $\vec{x}_e \neq \vec{x}_h$).

Die Teilchen-Loch Amplitude $A_{s,0}^{\sigma}(\vec{x}_e, \vec{x}_h)$ ist die gesuchte Größe. Sie gibt an, inwieweit ein Zustand $|\Phi_s\rangle$ als Elektron-Loch Anregung des Grundzustands interpretiert werden kann. Je ähnlicher der angeregte Zustand so einem Elektron-Loch Paar ist, desto größer wird die Teilchen-Loch Amplitude, die Absorptionsamplitude in Gl. (2.12) und letztlich die Oszillatorstärke für die optische Absorption.

Die Teilchen-Loch Amplituden treten bei jeder Anregung mit einem Einteilchenoperator auf; diese sind daher für die Charakterisierung der Elektron-Loch Paare primär von Bedeutung. Spezifisch für die optische Absorption sind die Matrixelemente $j(\vec{x}_e, \vec{x}_h)$. Erst die räumlich Gewichtung der Teilchen-Loch Amplituden mit den Strom-Matrixelementen führt zu den Absorptionsamplituden.

Bei der Interpretation von Gl. (2.13) ist keine Näherung verwendet worden, die über die der Kubo-Formel hinausgeht. Die Teilchen-Loch Amplitude kann also innerhalb jedes Rechenschemas betrachtet werden, was sich insbesondere auch zum Methodenvergleich eignet. Weder benötigt man die volle Ortsabhängigkeit der Wellenfunktionen $|\Phi_s\rangle$ oder $|\Phi_0\rangle$ wie in [31, 32], noch die Dichte-Dichte Korrelationsfunktion des Grundzustands wie in [33].

Da alle Wellenfunktionen in der Analyse erlaubt sind, können auch molekulare angeregte Zustände auf der Grundlage eines solchen Elektron-Loch Bildes interpretiert werden. Da sich diese Beschreibung auf eine konkrete Zahl stützt, wird sie auch quantifizierbar. Will man diese Paare als Exzitonen bezeichnen, muß man sich darüber im klaren sein, daß diese nichts mit den ausgedehnten Halbleiterzuständen zu tun haben müssen.

2.3 Physikalische Größen

In einem nächsten Schritt kann nun noch ausgerechnet werden, wie wahrscheinlich es ist, das Loch an einem Atom i und das Elektron an einem Atom j zu finden. Daraus ergibt sich dann auch, ob die Paare gebunden sind, welchen Abstand sie haben und ob sie lokalisiert sind, oder nicht.

Dazu kann man davon ausgehen, daß die Matrixelemente des Stromoperators $j(\vec{x}_e, \vec{x}_h)$ in Gl. (2.11) sich nicht viel ändern, solange man atomare Entfernungen betrachtet, so daß sie vor das Integral gezogen werden können. Dementsprechend werden sich die Teilchen-Loch Amplituden auf atomaren Distanzen nur wenig ändern. Dann kann eine spingemittelte, gerasterte Dichte des Elektron-Loch Gehaltes von $|\Phi_s\rangle$ im Hinblick auf $|\Phi_0\rangle$ bestimmen werden,

$$p_{s,0}(i,j) = \sum_{\sigma} \int d\vec{x}_e d\vec{x}_h \left| A_{s,0}^{\sigma}(\vec{x}_e, \vec{x}_h) \right|^2 \Theta(\vec{x}_h - \vec{r}_i) \Theta(\vec{x}_e - \vec{r}_j) , \qquad (2.14)$$

wobei

$$\Theta(\vec{x} - \vec{r_i}) = \begin{cases} 1 & , & \text{falls } \vec{x} - \vec{r_i} \in V_i \\ 0 & , & \text{sonst} \end{cases}$$
 (2.15)

die Stufenfunktion für das atomare Volumen V_i um das Atom i ist. $p_{s,0}(i,j)$ ist die Überlappungsdichte zwischen dem angeregten Zustand $|\Phi_s\rangle$ mit derjenigen Teilchen-Loch Anregung des Grundzustandes $|\Phi_0\rangle$, bei der ein Loch am Kern i und ein Elektron am Kern j erzeugt wird. Dementsprechend kann die normierte Größe

$$P_{s,0}(i,j) = \frac{p_{s,0}(i,j)}{\sum_{i,j} p_{s,0}(i,j)}$$
(2.16)

als Wahrscheinlichkeit dafür interpretiert werden, im Zustand $|\Phi_s\rangle$ ein angeregtes Teilchen-Loch Paar mit den Koordinaten (i, j) zu finden.

Aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_{s,0}(i,j)$ kann dann ein Erwartungswert $\langle E \rangle$ und eine Standardabweichung σ für den Elektron-Loch Abstand r = |i-j| berechnet werden. Es ist

$$\langle E \rangle_{s,0} = \sum_{i,j} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| P_{s,0}(i,j) ,$$
 (2.17)

$$\sigma_{s,0}^2 = \sum_{i,j} (|\vec{r}_i - \vec{r}_j| - \langle E \rangle_{s,0})^2 P_{s,0}(i,j) . \qquad (2.18)$$

Dieser mittlere Elektron-Loch Abstand $\langle E \rangle$ ist die erste wichtige Eigenschaft, die mit experimentellen Ergebnissen, zum Beispiel Elektroabsorptionsmessungen, verglichen werden kann. [42]

Insbesondere ist es interessant, die Entwicklung des Elektron-Loch Abstands mit der Systemgröße zu untersuchen. Ist das Elektron-Loch Paar gebunden, wird die Coulombkraft seinen mittleren Abstand $\langle E \rangle$ bestimmen. Als Funktion der Systemgröße wird $\langle E \rangle$ einem festen, intrinsischen Wert zustreben. Ist das Elektron-Loch Paar nicht gebunden, wird der Raum, der zur Verfügung steht, den Abstand bestimmen, der mit zunehmender Systemgröße divergieren wird. Also liefert das Verhalten des Abstands auch Aussagen darüber, ob das Paar gebunden ist, oder nicht. Das ist die zweite wichtige Eigenschaft.

Insbesondere für kleine Systeme enthält der mittlere Abstand nur eine beschränkte Information über die Ausdehnung der Elektron-Loch Paare. Deshalb ist es sinnvoll, die gemittelte Radialverteilung

$$\overline{P}_{s,0}(r) = \int_{r-\Delta r/2}^{r+\Delta r/2} d\vec{r}' \sum_{i,j} P_{s,0}(i,j) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i + \vec{r}_j)$$
 (2.19)

zu betrachten. Hierbei ist Δr von der Größenordnung eines typischen Kernabstandes, so daß sich eine 'glatte' Radialverteilung ergibt. Für gebundene Zustände verschwindet $\overline{P}_{s,0}(r)$ exponentiell für $r \gg \langle E \rangle$. Für ausgedehnte Zustände ist $\overline{P}_{s,0}(r)$ eine breite Verteilung über das ganze System.

Die dritte Eigenschaft kann nur $P_{s,0}(i,j)$ selbst liefern: die Lokalisation. Entdeckt man nämlich bei der Auftragung von $P_{0,s}(i,j)$ Bereiche im Molekül, die durchgängig gleich null sind, so sind diese Bereiche für das Elektron-Loch Paar verboten. Dies bedeutet nicht, daß der untersuchte Zustand auf gewisse Bereiche beschränkt ist, sondern nur die Elektron-Loch Paare. Analog zum Blochtheorem kann man sich vorstellen, daß die optische Anregung eine kohärente Überlagerung von lokalisierten Ladungsträgerpaaren erzeugt.

Wenn ein Zustand, der in diesem Sinne lokalisiert ist, in jedem Molekülbereich ein lokalisiertes Ladungsträgerpaar aufweist, hat er immer noch eine beträchtliche Gesamtausdehnung. Diese kann durch Messung des Elektron-Energie Verlusts (Electron Energy Loss, EELS) bestimmt werden. [43] Ein lokalisierter Zustand könnte dann durchaus in diesen Messungen eine Gesamtausdehnung von der Grösse des Moleküls haben. Das Experiment kann weiter keine Aussagen zur inneren Struktur der Anregung machen, wie zum Beispiel zum Wert von $\langle E \rangle$.

Es müssen bei einer Analyse stets alle drei Größen ($\langle E \rangle$, $P_{s,0}(i,j)$, $\overline{P}_{s,0}(r)$) in Betracht gezogen werden. Wie diese drei Größen bestimmt werden können, und wie aus ihnen die drei Eigenschaften, Abstand, Gebundenheit und Lokalisation abgelesen werden können, behandeln das Kapitel 4 und das Kapitel 5. Generell gilt folgende Handlungsanweisung:

- 1. Berechne den Grundzustand und die angeregten Zustände mit einer geeigneten quantenmechanischen Methode.
- 2. Bestimme die Zustände mit der größten Oszillatorstärke und berechne für diese das Matrixelements Gl. (2.13).
- 3. Berechne die Wahrscheinlichkeitsdichte der Elektron-Loch Abstände aus Gl. (2.14). Daraus ergibt sich, ob das Ladungsträgerpaar gebunden ist, welchen mittleren Abstand es hat, und ob es lokalisiert ist.
- 4. Überprüfe, ob im vorigen Schritt keine zufällige Korrelation vorliegt.

Der letzte Schritt ist spezifisch für die gewählte quantenmechanische Methode und muß im Einzelfall überprüft werden.

Kapitel 3

Materialsystem MeLPPP

Das erste Testsystem für das im letzten Kapitel entwickelte Analyseschema soll das methylsubstituierte, leiterartige Poly-p-phenylen (MeLPPP) sein. Seine chemische Strukturformel ist in Abb. (3.1) zu sehen. Zwar zeigen π -konjugierte Polymere oft ähnliches Verhalten, so daß sich fast jedes Material eignet, die angesprochenen Konzepte zu veranschaulichen. Doch MeLPPP paßt besonders gut in den gewählten Oligomeransatz, und ist bisher auch noch nicht mit quantenchemischen Methoden untersucht worden.

Die quantenchemischen Rechnungen, die in dieser Arbeit für MeLPPP durchgeführt worden sind, erfüllen also zwei Funktionen. Zum einen liefern sie erstmals eine theoretische Beschreibung der optischen Eigenschaften von MeLPPP. Zum anderen dienen sie als Beispiel für das Analyseverfahren aus Kapitel 2. Diese Funktion erfüllen sie aber erst im nächsten Kapitel.

Zunächst geht es um die Beschreibung der optischen Eigenschaften vom MeL-PPP. Daher sind in diesem Kapitel erst einmal alle relevanten experimentellen Daten zusammengetragen worden. Dies dient auch als Beispiel für die Konzepte aus Kapitel 1 und erklärt, warum der Oligomeransatz zum Einsatz kommt. Dann werden die Ergebnisse der Rechnungen dieser Arbeit vorgestellt und mit den experimentellen Daten des ersten Abschnitts verglichen.

Abbildung 3.1: Die LPPP Oligomere; Darstellungen mit verschiedenen Substitutionsmuster sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt. In dieser Arbeit sind alle Substituenten durch Wasserstoff ersetzt.

	[42], [44]	[45]	diese Arbeit	
$\overline{R_1}$	n-Hexyl	n-Hexyl	Н	
R_2	p(n-Decyl)-phenyl	p(t-Butyl)-phenyl	Н	
R_3	Methyl	H	Н	
R'_1	H falls Endgruppe, R_1 sonst			

Tabelle 3.1: Aliphatische Substituenten, wie sie ins Abb. (3.1) definiert sind.

3.1 Experimentelle Ergebnisse

3.1.1 Synthese

Die Syntheseidee ging vom Poly-p-phenylen aus. Seine Ringe sollten durch aliphatische Methylenbrücken verbunden werden, so daß die Phenylringe in die Planarität gezwungen werden. Das hat zwei Folgen. Einerseits ist die Konjugation zwischen den Phenylringen erhöht, sie ist maximal. Es ist nun wirklich möglich für das ganze Molekül ein π -System zu definieren. Zum anderen ist die intrinsische Unordnung damit auf die Substituenten beschränkt und nicht mehr auf die optisch aktiven Teile des Moleküls. Molekulare Eigenschaften sollten also viel stärker zutage treten.

Die Darstellung von MeLPPP, so wie sie zuerst in der Literatur vorgestellt worden ist [46], verläuft in zwei großen Schritten: Zuerst baut man das Polymerrückgrat durch Pd(0)-katalysierte Suzukikupplung aus parasubstituierten Diboronsäuren und Dibromophenolen auf. In einem zweiten Schritt werden dann die Ringschlüsse durch (regioselektive) Friedel-Crafts Alkylierung erreicht. Die hohen Ausbeuten der einzelnen Reaktionsschritte führen zu einer schmalen Verteilung der Produkte, so daß man davon ausgehen kann, wirklich die gewünschten, stäbchenförmigen Moleküle vorliegen zu haben, und nicht vernetzte Nebenprodukte. Dies wird auch durch die NMR-Analyse bestätigt. Leider sind bis jetzt keine Beugungsexperimente in der Literatur erwähnt, die direkte Informationen über die geometrische Struktur lieferten.

Nun zeigt ein Blick auf die Strukturformel in Abb. (3.1), daß eine Vielzahl wechselnder Substitutionsmuster realisiert worden sind (Tabelle 3.1). In dieser Arbeit sind aber alle Substituenten durch Wasserstoff ersetzt worden. Die Wechselwirkung der durchweg aliphatischen Reste mit dem π -System des Moleküls ist nämlich vernachlässigbar, und die Substituenten sind deswegen auch nicht relevant für die optischen Eigenschaften des einzelnen Moleküls. [47]

Trotzdem haben sie ihre Funktion und Bedeutung. So verhindert der Methylsubstituent an der Methylenbrücke, daß zwei Moleküle ihre π -Systeme zur Deckung bringen und so Aggregatzustände ausbilden, wie dies in LPPP der Fall ist. [48] Die Ausrichtung der Substituenten der Phenylringe ist dazu nicht geeignet. Ihre Aufgabe besteht darin, die Löslichkeit des Polymeren zu bestimmen

und die Regioselektivität der Ringschlußreaktion zu gewährleisten. Dieser Schritt wird durch die sterische Wechselwirkung der Phenylsubstituenten so geleitet, daß selektiv para-methylensubstituierte Phenylkerne entstehen. Eine unselektive Reaktion hätte hier unter Umständen den Verlust der Planarität oder das Ausbilden helikaler Strukturen zur Folge.

Bemerkenswert ist noch, daß der Ringschluß nicht stereoselektiv erfolgt (planares Carbokation als Agens), aber zu asymmetrisch substituierten Kohlenstoffzentren führt. Somit entsteht bei der Synthese ein Diastereomerengemisch und die Punktgruppe eines jeden Moleküls ist C_1 . Dies kann selbstverständlich durch die Vernachlässigung der Substituenten nicht korrekt wiedergegeben werden.

Durch den Ersatz der aliphatischen Reste durch Wasserstoff wird MeLPPP also auf ein Molekül planaren Poly-p-phenylens reduziert, ohne die photophysikalischen Eigenschaften des wirklichen Materials signifikant zu verändern. In diesem Zusammenhang ist auch die Zahl der Wiederholungseinheiten n' nicht so wichtig wie die Zahl der in einem Oligomer vorhandenen Phenylringe n. Daher werden die behandelten Oligomere nach der Zahl n klassifiziert werden und nicht nach der Zahl der chemischen Wiederholungseinheiten. Ein Dimer entspricht also zwei Phenylringen, ein Trimer dreien etc.

3.1.2 Absorption

Das Absorptionsspektrum des MeLPPP besteht aus zwei Bereichen: einem breiten, $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang und bei höheren Energien einen nicht weiter aufgelösten Anstieg durch Übergänge zu höher angeregten Zuständen, vergleiche Abb. (1.3). Der $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang liegt für das Oligomere mit drei Phenylringen bei 3.7 eV und ist für das Polymere zu 2.7 eV bathochrom verschoben, was nach dem Teilchen-im-Kasten Bild zu erwarten gewesen ist. Der höherenergetische Teil bleibt aber bei ca. 5 eV.

Bei der Messung der Absorptionsspektren verschiedenlanger Oligomere ist auch festgestellt worden, daß die Lage des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs indirekt proportional zur Oligomergröße ist, wie durch das einfache Teilchen-im-Kasten Bild vorhergesagt (siehe Abb. (3.4)). Es kommt also zu einer Rotverschiebung mit zunehmender Molekülgröße während der hochenergetische Anstieg eher konstant bleibt. [45]

Das Absorptionsspektrum zeigt einen schmalen, niederenergetischen Ausläufer, was auf die Abwesenheit von Aggregaten schließen läßt [48], und bestätigt, daß ein amorpher, molekularer Film vorliegt. Außerdem ist schon im Lösungsspektrum des Oligomeren mit drei Phenylringen eine Besonderheit zu erkennen: der typische $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang zeigt eine Schwingungsstruktur. Durch eine Huang-Rhys Analyse können zwei Schwingungen bei 180 meV und 90 meV identifiziert werden. [42]

Mit dem Übergang vom Oligomer zum Polymer in einer Matrix und von dort zum Polymerfilm, wird die energiereichere Schwingung (Gerüstschwingung des Phenylkerns) dominant gegenüber der zweiten (C-H Biegeschwingung). Die inhomogene Linienbreite [49] beträgt im Polymerfilm nur etwa 40 meV. Im Vergleich dazu beträgt dieselbe Linienbreite im Poly-phenylen-vinylen (PPV) etwa 100 meV. Dies und die Auflösung der Schwingungsstruktur zeigt, daß der Polymerfilm von MeLPPP nur sehr geringe Unordnung aufweist, und daß er aus molekularen Segmenten aufgebaut ist.

In diesen Zusammenhang gehören auch Elektroabsorptionsmessungen, die aus dem quadratischen Stark-Effekt das Übergangsdipolmoment des angeregten Zustands bestimmen. Faßt man den Dipol als ein Elektron-Loch Paar auf, so ergibt sich ein Abstand von 7 Å zwischen Elektron und Loch. [42]

3.1.3 Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Die Fluoreszenz gibt zunächst durch die Stokesverschiebung einen Hinweis über die energetische Relaxation im angeregten Zustand. Diese ist beim MeLPPP erstaunlich gering. Nach SSF Messungen beträgt sie nur etwa 4 meV. [50] Das bedeutet, daß es zu keiner nennenswerten Relaxation des Molekülgerüstes nach der Anregung kommt. Das relativiert, wie schon angedeutet, die Stabilisierung der Anregung durch Gitterverzerrung, was eine zentrale Annahme des Bändermodells [1] ist. Schließlich zeigt sie dieselbe Schwingungsaufspaltung wie die Absorption und keine zusätzlichen, niederenergetischen Banden. Das ist wiederum ein Beleg für die Abwesenheit von Aggregaten. Die Fluoreszenzlebensdauer des Polymeren ist in einer organischen Matrix bestimmt worden und liegt bei $\tau_{\rm poly}=300\cdot 10^{-12}$ s. [51]

Die Entdeckung der Phosphoreszenz des Polymeren ca. 0.6 eV unterhalb der Absorption hat endgültig klar gemacht, daß die Elektron-Elektron Wechselwirkung kein störungstheoretischer Effekt ist. [7] Auch die Phosphoreszenz zeigt eine Schwingungsprogression von 180 meV, was zeigt, daß die Phosphoreszenz wirklich von molekularen Segmenten und nicht von Aggregaten herrührt. Die Phosphoreszenz zerfällt nach 0.1 s monoexponentiell mit einer Zeitkonstante von ca. 0.9 s, was darauf hinweist, daß nichtstrahlende Prozesse dann keinen dominanten Einfluß auf diesen Zerfall mehr haben. [52]

3.1.4 Photostrom

Der stationäre Photostrom setzt zwar mit der Anregung des S_1 -Zustands ein, bleibt aber dann auf einem konstanten, niedrigen Niveau, um bei 4.2 eV dann stark anzusteigen. [44] Da dieser Anstieg von keiner optischen Absorption begleitet ist, nennt man ihn auch "abatisch".

Der Photostrom entsteht aus Zuständen, in denen ein Elektron-Loch Paar vorliegt, das nur schwach durch Coulombwechselwirkung gebunden ist, sogenannten geminate-pairs. Das abatische Verhalten kann dann durch folgende Modellannahmen erklärt werden: Der S₁-Zustand wird auf der Kette noch in einen Zustand

(geminate pair) überführt, der dann leicht in Ladungsträger zu trennen ist. Dazu ist eine Exzeßenergie notwendig, die durch das über der Anregungsenergie liegende Licht eingestrahlt wird. [28] Andere Modellannahmen [32] gehen allerdings davon aus, daß optisch angeregte Zustände selbst, für dieses Verhalten des Photostroms verantwortlich sind. Es wird also zu klären sein, welcher Beschreibung der Vorzug zu geben ist.

Andere Untersuchungen mit der time-delayed-collection-field Methode [29] liefern einen direkten experimentellen Beleg dafür, daß aus den Singulett-Zuständen in einem feldabhängigen Prozeß die geminate-pairs entstehen. Sie zeigen auch, daß durch erhöhte Photoenergie die Quantenausbeute an Ladungsträgern erhöht wird. Außerdem zeigen sie, daß nur geminate-pairs mit einem großen Abstand dissoziieren, während geminate-pairs mit kleineren Abständen zur verzögerten Fluoreszenz beitragen. Die S_1 -Zustände sind also auch der Ausgangspunkt für den Photostrom.

Alle experimentellen Daten haben noch einmal vor Augen geführt, daß gerade für das MeLPPP die Bändertheorie [1, 23] nicht anwendbar ist. Außerdem bilden sie den quantitativen Rahmen, der beim Vergleich mit den quantenchemischen Rechnungen zu beachten ist. Dieser soll im nächsten Abschnitt folgen.

3.2 Quantenchemische Ergebnisse

Bevor man an die theoretische Beschreibung eines Systems geht, muß zuerst geklärt werden, welche Methode dafür geeignet ist. Diese Frage ist für MeLPPP auch im Rahmen dieser Arbeit angegangen worden, sie wird aber erst im Abschnitt A.4 im Detail beschrieben. Hier und jetzt sei nur soviel gesagt, daß bei dieser Arbeit ein Standardverfahren der Quantenchemie zum Einsatz gekommen ist. [53] Es sind, auf INDO/S-Niveau (Abschnitt 1.3.1, Abschnitt A.1) der elektronische Grundzustand und die angeregten Zustände von sieben Oligomeren des MeLPPP mit zwei bis elf Phenylringen berechnet worden. Damit sind Extrapolationen auf den Polymerfall möglich, da die Oligomerlänge im Bereich der experimentellen effektiven Konjugationslänge von 12 bis 14 Phenylringen [45, 42] liegt. Die Untersuchung der Größenabhängigkeit ist Hauptbestandteil des Oligomeransatzes und ist nicht zuletzt auch für die Analysemethode des Kapitels 2 wichtig.

Das gewählte Vorgehen benutzt auch zur Berechnung der angeregten Zustände die geometrische Struktur des Grundzustands. Da aber schon festgestellt worden ist, daß die geometrische Relaxation im angeregten Zustand bei MeLPPP gering ist, sollte damit kein großer Fehler verbunden sein.

Die Berechnung der geometrischen Struktur des Grundzustands ist schon bei Molekülen dieser Größe eine Herausforderung. In diesem Zusammenhang sind auch die großen, aliphatischen Seitengruppen zu nennen. Es ist schon festgestellt worden, daß sie der Regioselektivität der Reaktionsführung, der Verbesserung des

Löslichkeitsverhaltens oder der Verhinderung von Aggregaten (R_3 = Methyl in Abb. (3.1)) dienen. Da es in dieser Arbeit um die optischen Eigenschaften geht, können sie aber durch Wasserstoff ersetzt werden, ohne daß Information verloren geht. [47] Weitere Details zu den Rechnungen finden sich in Kapitel A.1.

3.2.1 Geometrien, Energien

Da es keine Diffraktometriedaten für die geometrische Struktur der Oligomere gibt, ist als Vergleichspunkt für die semiempirischen Methoden in dieser Arbeit eine Rechnung auf $MP2/6-31G^*$ Niveau herangezogen worden. Auf diesem ab initio-Niveau ist eine Berechnung des Grundzustands, der Minimumsstruktur und der Energie der Nullpunktschwingungen für das n=2 Oligomer gerade noch durchführbar gewesen. Abb. (3.2) zeigt die optimierte Struktur des Minimums auf diesem Niveau.

Die Ergebnisse mit AM1 haben eine perfekte Übereinstimmung in Bezug auf die Bindungslängen ergeben (siehe Tabelle A.1). Alle anderen Geometriedaten haben im Rahmen kristallographischer Genauigkeit übereingestimmt (Abstände \pm 0.001 Å, Winkel \pm 2°). Die Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungslängen r_{CC} liegen zwischen 1.380 Å \leq r_{CC} \leq 1.520 Å.

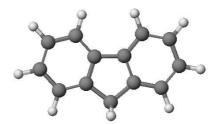


Abbildung 3.2: Optimierte geometrische Struktur des n=2 Oligomers des LPPP auf $MP2/6-31G^*$ Niveau.

Die kürzeste Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungslänge in einer Methylenbrücke beträgt $r_{CC}^{\rm Brücke}=1.503$ Å, weswegen sie Einfachbindungen zugeordnet werden können. Da es keinen Anhaltspunkt für Doppelbindungscharakter auf geometrischer Ebene gibt, ist das ein Hinweis darauf, daß die Substituenten der Methylenbrücke nicht am π -System beteiligt sind, obwohl es aus Symmetriegründen erlaubt wäre. Dies rechtfertigt nachträglich die Substitution der aliphatischen Reste durch Wasserstoff.

Die geometrische Struktur aller Moleküle ist ohne Symmetriezwang optimiert worden, weswegen sie nur mit kristallographischer Genauigkeit in gewisse Punktgruppen eingeordnet werden können. Die Punktgruppen entsprechen dabei jenen, die man schon aus einer einfachen Lewisstruktur der Moleküle erwartet (vergleiche Abb. (3.1)). Oligomere mit einer geraden Anzahl von Phenylringen

n^{-a}	$\mathrm{E}\;[\mathrm{a.u.}]^{\;b}$	ZPE $[\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}]^c$	$\mathrm{E} + \mathrm{ZPE} \; \mathrm{[a.u.]}$	Punktgruppe
2	0.0862897	121.55	0.279986	C_{2v}
3	0.1373472	178.64	0.422035	C_{2h}
4	0.1883913	235.71	0.564020	C_{2v}
5	0.2394355	292.76	0.705985	C_{2h}
7	0.3415265	406.85	0.989898	C_{2h}
9	0.4436183	520.95	1.273804	C_{2h}
11	0.5457102	635.03	1.557695	C_{2h}

a n = Anzahl der Phenylringe

Tabelle 3.2: Grundzustandsenergien der LPPP Oligomere auf AM1-Niveau.

nehmen C_{2v} -Symmetrie an, solche mit ungerader Anzahl von Phenylringen C_{2h} -Symmetrie. Die realen Moleküle haben selbstverständlich die Punktgruppe C_1 .

Tabelle 3.2 zeigt die erhaltenen Punktgruppen der Moleküle zusammen mit den berechneten Bildungsenergien und Energien der Nullpunktschwingungen.

3.2.2 Optische Spektren

In Abb. (3.3) sind die berechneten Spektren der LPPP Oligomere zu sehen. Die vibronischen Übergänge sind nicht berechnet worden und fehlen somit auch in der Darstellung. Doch zeigen die gemessenen Spektren der verschiedenen Oligomere im Vergleich dazu qualitativ dasselbe Verhalten, wie es auch zum Beispiel in [45] beschrieben ist. Den Linienbreiten in Abb. (3.3) sollte dabei keine große Aufmerksamkeit geschenkt werden, da sie durch die Anpassung von Gaußfunktionen an ein Linienspektrum erhalten worden sind, wie in Abschnitt A.4 beschrieben.

Alle optischen Übergänge sind, wie erwartet, in Richtung der langen Molekülachse polarisiert. Den Spektren ist ein starker $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang gemeinsam, der mit zunehmender Systemgröße zu kleineren Energien verschiebt. Wie erwartet ist beim S_1 -Zustand auch die Konfigurationsfunktion mit der HOMO-LUMO Anregung die bestimmende. Diese Einteilchenanregung bestimmt aber, wie noch in Abschnitt 4.1.4 gezeigt werden wird, nicht allein die physikalischen Eigenschaften des Zustands.

Ein zweites Signal kann für Oligomere mit mehr als fünf Ringen beobachtet werden. Es ist der Übergang vom S₀-Zustand zu einem Zustand, der S_m-Zustand genannt werden soll. Hier sind die dominaten Konfigurationsfunktionen durch die Ersetzung des HOMO-1 durch das LUMO+1 und durch die Ersetzung des HO-MO durch das LUMO+2 zustande gekommen. Auch die Energie dieses Übergangs verschiebt sich mit zunehmender Systemgröße zu kleineren Energien, allerdings ist er wegen der geringen Oszillatorstärke nicht im experimentellen Spektrum zu sehen. Kleinere Signale in diesem Bereich haben dort andere Ursachen. [42] Da

^b E = Bildungswärme

^c ZPE= Energie der Nullpunktschwingungen (zero point energy)

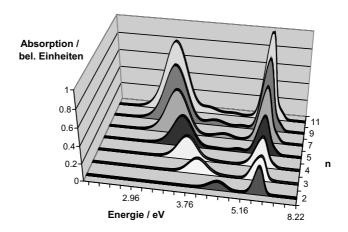


Abbildung 3.3: Berechnete Absorptionsspektren als Funktion der Oligomerlänge. n ist die Anzahl der Phenylringe

dieser Zustand in einem Bereich liegt, in dem der Photostrom stark ansteigt [44], ist zu überlegen, ob er für dieses Verhalten verantwortlich ist. [32] Diese Frage kann allerdings erst nach der Interpretation in Abschnitt 4.2.2 gegeben werden.

Schließlich zeigen berechnete wie gemessene Spektren einen starken Anstieg der Absorption bei 5.40 eV. Die Rechnungen ergeben für jedes Oligomer eine dominierende Anregung zu einem Zustand bei ungefähr 5.85 eV. Dieser Zustand wird S_F -Zustand genannt. Hier gibt es viele wichtige Konfigurationsfunktionen, deren einzige Gemeinsamkeit ist, daß tiefliegende besetzte MOs durch energetisch hochliegende virtuelle MOs ersetzt worden sind. S_1 , S_m und S_F sind nur Namen um die drei wichtigsten Merkmale in den Spektren zu unterscheiden.

In Abb. (3.4) sind die Energien aus Tabelle 3.3 aller drei optisch relevanten Übergänge als Funktion des reziproken Anzahl der Phenylringe eines Moleküls angegeben. Die Übergänge zu den S_1 - und S_m -Zuständen zeigen eine starke lineare Abhängigkeit, während die Energie des $S_F \leftarrow S_0$ sich Übergangs kaum mit der Systemgröße ändert. Dieses Verhalten ist auch im Einklang mit dem Experiment. Ein quantitativer Vergleich mit dem experimentellen Daten, zum Beispiel für den Wert der effektiven Konjugationslänge [45] ist nicht möglich, da die berechneten Werte zu einem negativen Wert führen, was physikalisch unsinnig ist. [54]

Der Hauptgrund für diese Abweichung ist die Vernachlässigung der Polarisationsenergie in den Rechnungen, die die angeregten Zustände in kondensierten Phasen in den Experimenten stabilisiert. Außerdem schneiden sich die extrapolierten Geraden für die Übergänge zu den den S₁- und S_m-Zuständen, was keineswegs der Realität entsprechen muß.

Allerdings kann man auch aus den elektronischen Übergangsdipolmomenten \mathbf{M} für die $S_1 \leftarrow S_0$ Übergänge eine Abschätzung der Lebensdauer der strahlenden

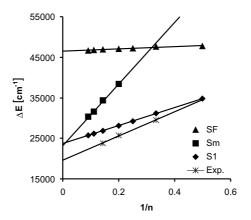


Abbildung 3.4: Berechnete energetische Lage der optischen Übergänge in Abhängigkeit der Systemgröße, siehe Tabelle 3.3. Die experimentellen Werte des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs stammen aus [45].

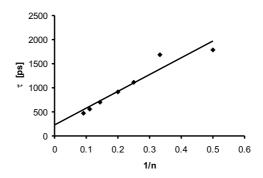


Abbildung 3.5: Berechnete Fluoreszenz Lebensdauern als Funktion der inversen Systemgröße, n = Anzahl der Phenylringe, vergleiche Tablle 3.3.

Fluoreszenz τ erhalten:

$$\mathbf{M} = e \left\langle \Phi_s^{\text{SCI}} \left| \sum_i z_i \vec{r}_i \right| \Phi_0^{\text{INDO}} \right\rangle , \qquad (3.1)$$

$$\tau = \frac{3hc^3}{8\pi\omega^3 |\mathbf{M}|^2} . \qquad (3.2)$$

$$\tau = \frac{3hc^3}{8\pi\omega^3 |\mathbf{M}|^2} \,. \tag{3.2}$$

Dabei ist e die Elementarladung, $\vec{r_i}$ ist der Ortsvektor des i-ten Teilchens mit der Ladung $z_i e$, h ist das Planck'sche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und $\hbar\omega$ ist die Energie des Übergangs. Alle Größen sind im cgs-Einheitensystem angegeben. Die damit berechneten Lebensdauern der verschiedenen Oligomerzustände sind in Tabelle 3.3 enthalten.

Auch die Lebensdauer τ zeigt eine lineare Abhängigkeit von der reziproken Molekülgröße, wie in Abb. (3.5) zu sehen ist. Schon die Werte der großen Moleküle

$1/\mathrm{n}^{-a}$	Experiment [45]	S_1	S_{m}	S_{F}	$\tau [10^{-12} \text{s}]^{b}$
0.500	-	34745.8	_	47703.1	1789
$0.\bar{3}$	29500	31214.5	_	47629.4	1683
0.250	-	29289.2	-	47145.2	1115
0.200	25700	28055.1	3861.4	46995.0	920
0.143	23800	26841.0	34345.4	46851.2	693
$0.\overline{1}$	-	26187.2	31613.2	46758.9	560
$0.0\overline{9}$	-	25795.0	30272.1	46686.4	470

a n = Anzahl der Phenylringe

Tabelle 3.3: Berechnete energetische Lage der Übergänge vom Grundzustand zu den Zuständen S_1 , S_m und S_F in cm^{-1} abhängig von der Systemgröße. Außerdem die Fluoreszenzlebensdauer in Abhängigkeit der Systemgröße. Die experimentellen Werte für den $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang stammen aus [45].

von einigen Hundert Picosekunden liegen im Bereich des experimentellen Wertes von $\tau_{\text{poly}} = 300\,\text{ps}$ für das Polymer, gemessen in einer organischen Matrix. [51] Unter der Annahme, daß die lineare Abhängigkeit zwischen τ und der reziproken Molekülgröße gilt, findet man für die berechneten Daten (Tabelle 3.3), daß ein Wert von $\tau_{\text{poly}} = 300\,\text{ps}$ einer effektiven Konjugationslänge von ungefähr 20 Phenylringen entspricht. Damit ist impliziert, daß die Fluoreszenzquantenausbeute nahezu 100% beträgt, was aber für Lösungen der leiterartigen Poly-p-phenylene auch zutrifft. [55] Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit dem Wert von 12 bis 14 Phenylringen aus optischen Experimenten [45, 42].

Abschließend kann man sagen, daß die theoretischen Werte eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und den Vergleichsrechnungen liefern. Das Verhalten der Anregungsenergien in Abhängigkeit von der Systemgröße einschließlich der Bestimmung der effektiven Korrelationslänge, die geometrische Struktur, die Fluoreszenzlebensdauer, all dies ist so gut wiedergegeben, daß man zumindest sagen kann, daß eine konsistente und halbquantitative Beschreibung der angeregten Zustände des MeLPPP erreicht worden ist. Wenn im nächsten Kapitel also die angeregten Zustände mit der neuen Analysemethode aus Kapitel 2 untersucht werden, so werden relevante Größen beschrieben.

 $^{^{}b}$ au= Fluoreszenzlebensdauer nach Gleichung (3.2)

Kapitel 4

Semiempirik für MeLPPP

4.1 Anwendung des Analyseschemas

Nachdem im letzten Kapitel neue, semiempirische Rechnungen zu MeLPPP vorgestellt worden sind, deren Ergebnisse in brauchbarer Übereinstimmung mit dem Experiment sind, sollen sie in diesem Kapitel mit dem neuen Analyseschema aus Kapitel 2 untersucht werden. Damit wird gezeigt, daß die Analyse die versprochenen Einsichten wirklich liefern kann und gleichzeitig werden neue Erkenntnisse für das Materialsystem MeLPPP gewonnen. Dabei wird zunächst erklärt, wie das Handlungsschema von Seite 24 angewandt werden muß, um danach die Ergebnisse der Analyse vorzustellen.

4.1.1 Berechnung der angeregten Zustände

Gemäß dem ersten Punkt der Handlungsanweisung sind der Grundzustand und angeregte Zustände zu berechnen. Bei der gewählten INDO/S Methode wird der elektronische Grundzustand durch eine INDO-Slaterdeterminante näherungsweise wiedergegeben

$$|\Phi_0\rangle \approx |\Phi_0^{\text{INDO}}\rangle = \prod_{\sigma} |\Phi_{\sigma,0}^{\text{INDO}}\rangle = \prod_{\sigma} \prod_{1 \le a \le N/2} \hat{c}_{a,\sigma}^{\dagger} |\text{vacuum}\rangle ,$$
 (4.1)

$$\left|\Phi_{\sigma,0}^{\rm INDO}\right\rangle \ = \ \frac{1}{n!} \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_n {\rm Det} \left[\phi_a^{\rm INDO}(\vec{x}_i)\right] \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{x}_1) \dots \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{x}_n) |{\rm vacuum}\rangle \ ,$$

wobei die Molekülorbitale (MO) $\phi_a^{\text{INDO}}(\vec{x}_i)$ ($1 \leq a \leq N/2$) Linearkombinationen von Atomorbitalen $\chi_b(\vec{x})$ (AO) sind

$$\phi_a^{\text{INDO}}(\vec{x}_i) = \sum_b^{\text{AOs}} d^a(b) \chi_b(\vec{x}_i) . \qquad (4.2)$$

Die Atomorbitale sind an bestimmten Kernen zentriert, so daß der Index $b \equiv (\vec{r_b}, \beta_b)$ die Art des Orbitals $(\beta_b = s, p, d...)$ und seinen Ort bestimmt $\vec{r_b}$. Hier ist

außerdem zu beachten, daß die $\chi_b(\vec{x})$ nur eine Minimalbasis der Valenzelektronen darstellen. Die Molekülorbitale $|\phi_a^{\rm INDO}\rangle$ sind demnach Eigenfunktionen zu einem effektiven Hamiltonoperator und sollten nicht mit den MOs der Hartree-Fock Methode aus Gl. (1.2) verwechselt werden.

Die angeregten Singulett Zustände werden mit der SCI Näherung berechnet:

$$|\Phi_s\rangle \approx |\Phi_s^{\text{SCI}}\rangle = |\Phi_s^{\text{SCI}}\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} \sum_{\sigma} \sum_{a,r} c_{a,r} \hat{c}_{r,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{a,\sigma} |\Phi_0^{\text{INDO}}\rangle .$$
 (4.3)

Hierbei bezieht sich der Index a auf besetzte Molekülorbitale und der Index r auf virtuelle. Diese Rechnung sollte wiederum nicht mit einer SCI-Rechnung auf der Basis eines Hartree-Fock Grundzustands verwechselt werden. [27] Damit kommen wir zum zweiten Punkt der Handlungsanweisung.

4.1.2 Berechnung des Matrixelements

Werden die INDO-Funktionen für $|\Phi_0\rangle$ und $|\Phi_s\rangle$ in das Matrixelement Gl. (2.13) eingesetzt, wird sofort klar, daß die Koordinaten des hinzugefügten Elektrons \vec{x}_e nur durch die virtuellen MOs $\phi_r^{\text{INDO}}(\vec{x}_e)$ berücksichtigt werden, die Koordinaten des Lochs \vec{x}_h nur durch die vernichteten besetzten MOs $\phi_a^{\text{INDO}}(\vec{x}_h)$,

$$A_{s,0}^{\sigma}(\vec{x}_e, \vec{x}_h) \approx \left\langle \Phi_s^{\text{SCI}} \left| \hat{\Psi}_{\sigma}^{\dagger}(\vec{x}_e) \hat{\Psi}_{\sigma}(\vec{x}_h) \right| \Phi_0^{\text{INDO}} \right\rangle$$

$$= \sqrt{\frac{1}{2}} \sum_{a,r} c_{a,r}^* \phi_r^*(\vec{x}_e) \phi_a(\vec{x}_h) . \tag{4.4}$$

Dies gilt selbstverständlich nur im Rahmen dieses quantenchemischen Verfahrens, und es bedeutet nicht, daß sich Elektron und Loch in den jeweiligen Molekülorbitalen bewegen.

Aus Abschnitt 3.2 ist bekannt, daß in den Spektren des MeLPPP jeweils drei Zustände relevant sind, die mit S_1 , S_m und S_F bezeichnet worden sind. Diese sind für $|\Phi_s\rangle$ in das Matrixelement Gl. (2.13) einzusetzen. Damit haben wir den zweiten Punkt der Handlungsanweisung bearbeitet.

4.1.3 Berechnung der Elektron-Loch Abstände

Jetzt müssen noch die gerasterten Dichten $P_{s,0}(i,j)$ in Gl. (2.14) berechnet werden,

$$P_{s,0}(i,j) \approx P_{s,0}^{\text{INDO/S}}(i,j)$$

$$P_{s,0}^{\text{INDO/S}}(i,j) = \int d\vec{x}_e d\vec{x}_h \left| \sum_{a,r} c_{a,r}^* \phi_r^*(\vec{x}_e) \phi_a(\vec{x}_h) \right|^2 \Theta(\vec{x}_h - \vec{r}_i) \Theta(\vec{x}_e - \vec{r}_j) \quad (4.5)$$

$$= \sum_{\beta_i,\beta_j} \sum_{a',r' \atop a',r'} c_{a,r}^* c_{a',r'} (d^r(\vec{r}_j,\beta_j))^* d^{r'}(\vec{r}_j,\beta_j) (d^{a'}(\vec{r}_i,\beta_i))^* d^a(\vec{r}_i,\beta_i) .$$

Beim letzten Schritt ist die INDO Näherung [56] benutzt worden (vgl. Gl. (A.20)), und die Orthogonalität der Atomorbitale, die am selben Kern zentriert sind,

$$\int d\vec{x} \,\Theta(\vec{x} - \vec{r}_j) \chi_b^*(\vec{x}) \chi_{b'}(\vec{x}) \approx \delta_{b,b'} \delta_{\vec{r}_b,\vec{r}_j} . \tag{4.6}$$

Dabei bezeichnen $d^r(\vec{r_j}, \beta_j)$ AO Koeffizienten aus Gl. (4.2), und $c_{a,r}$ sind die CI Koeffizienten der SCI Wellenfunktion aus Gl. (4.3). In diesem Fall kann man sich davon überzeugen, daß $\sum_{i,j} P_{s,0}(i,j) = 1$, wenn man die INDO Näherung und die Normierung der $|\Phi_s^{\text{SCI}}\rangle$ in Gl. (4.3) berücksichtigt,

$$1 = \langle \Phi_s^{\text{SCI}} | \Phi_s^{\text{SCI}} \rangle = \int \left| \sum_{a,r} c_{a,r}^* \phi_r^*(\vec{x}_e) \phi_a(\vec{x}_h) \right|^2 d\vec{x}_e d\vec{x}_h = \sum_{i,j}^{\text{Atome}} P_{s,0}^{\text{INDO/S}}(i,j) . \tag{4.7}$$

Im Rahmen dieser Näherung ist $P_{s,0}^{\text{INDO/S}}(i,j)$ bereits die normierte Wahrscheinlichkeitsverteilung dafür, gleichzeitig ein Loch um den Kern i und ein Elektron am Kern j zu finden.

Die Erwartungswerte $\langle E \rangle$ und Standardabweichungen $\sigma_{s,0}$ für den mittleren Abstand ergeben sich zu

$$\langle E \rangle_{s,0} = \sum_{i,j} P_{s,0}^{\text{INDO/S}}(i,j) | \vec{r}_i - \vec{r}_j |$$
 (4.8)

$$(\sigma_{s,0})^2 = \sum_{i,j} (|\vec{r}_i - \vec{r}_j| - \langle E \rangle_{s,0})^2 P_{s,0}^{\text{INDO/S}}(i,j) . \tag{4.9}$$

Die geglättete Abstandsabhängigkeit ist enthalten in

$$\overline{P}_{s,0}(r) = \int_{r-\Delta r/2}^{r+\Delta r/2} dr' \sum_{i,j}^{\text{Atome}} P_{s,0}(i,j) \, \delta\left(r' - |\vec{r}_i - \vec{r}_j|\right) \,. \tag{4.10}$$

Die Wahl von $\Delta r = 1.8$ Å ergibt glatte Kurven als Funktion von r. $\overline{P}_{s,0}(r)$ enthält nun die gesamte Ortsinformation des Elektron-Loch Paares in einem Diagramm.

Bei der Darstellung von $P_{s,0}(i,j)$ muß man sich für eine adäquate Auftragung entscheiden. Denn MeLPPP ist ein zweidimensionales System, doch müssen die Atome i und j in eine eindimensionale Reihenfolge gebracht werden. Eine Projektion der atomaren Positionen auf eine Achse ist eine Möglichkeit. Dabei bliebe wenigstens ein Teil der Ortsabhängigkeit erhalten. Doch lägen dann einige Atome sehr dicht beieinander, was die Auftragung komplizierter macht. In dieser Arbeit wird ein anderer Weg beschritten: es werden nur Atome berücksichtigt, die ein signifikantes Gewicht $P_{s,0}(i,j)$ tragen. Diese werden dann längs einer eindimensionalen Kette, eines quasi eindimensionalen Wegs, angeordnet. Dabei bleiben eventuelle Symmetrien des Moleküls erhalten (siehe Abb. (4.1)). Schließlich werden die Atome von einem Ende zum anderen durchnummeriert.

Abbildung 4.1: Um $P_{s,0}(i,j)$ längs einer quasi eindimensionalen Kette darzustellen, werden nur die Kohlenstoffatome benutzt, die mit fettgedruckten Bindungen markiert sind. Das Inversionszentrum ist mit i, die Spiegelebene mit σ_v bezeichnet.

In unserem Fall spielen erwartungsgemäß nur die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome eine Rolle. Die Wasserstoffatome tragen kein Gewicht, genau wie die Methylenbrücken (vgl. Seite 46).

So kann $P_{s,0}(i,j)$ in einem dreidimensionalen Diagramm dargestellt werden. Auf den Achsen in der (x,y) Ebene sind die Nummern der Kohlenstoffatome aufgetragen: eine Achse steht für die Lochkoordinate, eine für die des Elektrons. Auf der z-Achse ist dann $P_{s,0}(i,j)$ aufgetragen, normiert auf den nun verkleinerten Bereich. Macht man nun einen senkrechten Schnitt bei einer beliebigen Lochkoordinate (Elektronkoordinate) so geben die Funktionswerte längs dieses Schnittes die Wahrscheinlichkeit an, das Elektron (Loch) gleichzeitig auf irgendeinem Atom der Kette zu finden. Durch die Nummerierung der Atome geben die Achsen nicht die geometrischen Abstände wieder, sondern nur eine (gut gewählte) Reihenfolge.

4.1.4 Tests

Bis hierhin sind die ersten drei Punkte der "Gebrauchsanweisung" von Seite 24 abgearbeitet worden. Jetzt muß noch überprüft werden, ob die Korrelationen zwischen Elektron und Loch wirklich durch die Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern bestimmt sind, oder ob es sich nur um zufällige Bewegungen unabhängiger Teilchen in einem kleinen Molekül handelt. Dies ist der vierte Punkt unserer Handlungsanweisung aus Kapitel 2.

Zu diesem Zweck wird die Größe

$$A_{\mathrm{H}\to\mathrm{L},0}^{\sigma} = \left\langle \Phi_{\mathrm{H}\to\mathrm{L}} \left| \hat{\Psi}_{\sigma}^{\dagger}(\vec{x}_e) \hat{\Psi}_{\sigma}(\vec{x}_h) \right| \Phi_{0}^{\mathrm{INDO}} \right\rangle \tag{4.11}$$

untersucht. $|\Phi_{H\to L}\rangle$ entspricht dabei der INDO Konfigurationsfunktion, bei der das höchste besetzte Molekülorbital (highest occupied molecular orbital, HOMO) durch das tiefste unbesetzte Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) ausgetauscht ist. Dies entspricht einer reinen "Bandanregung" in einem Einteilchen-Bild. Ein Elektron wechselt vom HOMO ins LUMO, ohne daß damit die Bewegung der anderen Elektronen beeinflußt würde. In der Darstellung

der SCI hätte die Konfiguration für $a=\mathrm{HOMO},\ r=\mathrm{LUMO}$ den Koeffizienten $c_{a,r}=1$ und alle anderen wären gleich null. Auf SCI Niveau liegt auch dieser Koeffizient nahe an eins für den ersten angeregten Zustand, und oft wird davon gesprochen, daß bei einer optischen Anregung ein Elektron vom HOMO ins LUMO angeregt werde. Dabei wird aber für die Anregung entscheidendes, physikalisches Verhalten vernachlässigt, nämlich die Korrelation zwischen den Elektronen. Diese führt dazu, daß das entstehende Ladungsträgerpaar gebunden wird. Es ist zu erwarten, daß der Zustand $|\Phi_{\mathrm{H}\to\mathrm{L}}\rangle$ in der Analyse einem ungebundenen Elektron-Loch Paar entspricht.

Als weiterer Test der Konsistenz soll noch geprüft werden, welches Gewicht die AO-Koeffizienten $d^a(b)$ mit σ -Symmetrie haben. Diese sollten, wie schon angedeutet worden ist, vernachlässigbar sein. [47]

4.2 Ergebnisse der Interpretation

Jetzt kann die $P_{s,0}^{\mathrm{INDO/S}}(i,j)$ Matrix für alle Oligomere und für alle signifikanten Zustände und den Test-Zustand berechnet werden $(S_1, S_m, S_F, |\Phi_{H\to L}\rangle)$. Die daraus folgenden Erwartungswerte und Standardabweichungen für den Elektron-Loch Abstand sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

Zustand	Werte b				n^{-a}			
		2	3	4	5	7	9	11
$ \Phi_{ m H o L} angle$	$\langle E \rangle_{\mathrm{H} \to \mathrm{L}, 0}$	2.93	3.86	4.76	5.64	9.01	9.07	10.79
	$\sigma_{\mathrm{H} ightarrow \mathrm{L},0}$	1.80	2.49	3.16	3.82	5.77	6.38	7.65
S_1	$\langle E \rangle_{\mathrm{S}_1,0}$	2.34	2.96	3.37	3.58	3.79	3.87	3.90
	$\sigma_{\mathrm{S}_1,0}$	1.13	1.91	2.35	2.59	2.82	2.91	2.96
S_{m}	$\langle E \rangle_{\mathrm{S_m},0}$	-	-	-	3.06	3.05	3.20	3.52
	$\sigma_{{ m S}_{ m m},0}$	-	_	-	2.18	2.19	2.21	2.59
S_{F}	$\langle E \rangle_{\mathrm{S_F},0}$	1.99	2.12	2.74	2.64	3.90	3.59	3.80
	$\sigma_{ m S_F,0}$	1.33	1.49	2.09	2.03	3.56	3.11	3.39

 $[^]a$ n = Anzahl der Phenylringe

Tabelle 4.1: Größe des Erwartungswerts $\langle E \rangle_{s,0}$ und der Standardabweichung $\sigma_{s,0}$ für die optisch meßbaren Zustände, abhängig von der Oligomerlänge.

Bei der Interpretation dieser Ergebnisse können die folgenden Fragen geklärt werden, die theoretische Beschreibung der experimentellen Fakten aus Abschnitt 3.2 abrundet:

1. Wie verwandt sind die wichtigen, optisch angeregten Zustände von MeL-PPP Oligomeren mit dem Exziton des Halbleiterphysik?

 $^{^{}b}$ [$\langle E \rangle$]=[σ]= 1 Å

- 2. Handelt es sich bei allen um gebundene Elektron-Loch Paare?
- 3. Wie groß ist der Abstand der Ladungsträger in MeLPPP Oligomeren?
- 4. Kann es sein, daß ungebundene Zustände das Verhalten des Photostroms beeinflussen?

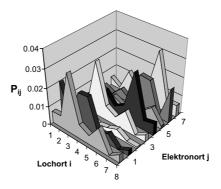


Abbildung 4.2: $P_{S_1,0}(i,j) \equiv P_{ij}$ für den S_1 Zustand des Oligomers mit zwei Phenylringen (n = 2). Der Zustand ist durch Randeffekte des kleinen Moleküls bestimmt, d.h. es gibt kein gebundenes Elektron-Loch Paar.

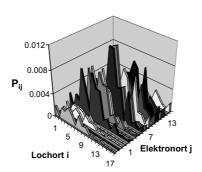


Abbildung 4.3: $P_{S_1,0}(i,j) \equiv P_{ij}$ für den S_1 Zustand des Oligomers mit fünf Phenylringen (n = 5). Ein gebundenes Elektron-Loch Paar ist zu sehen.

4.2.1 Der S_1 -Zustand

Zuerst soll der S_1 unter die Lupe genommen werden. Die Abb. (4.2) zeigt die dreidimensionale Auftragung von $P_{S_1,0}(i,j)$, aus der zu sehen ist, daß für das Oligomer mit zwei Phenylringen kein gebundener Zustand des Ladungsträgerpaars vorliegt. Die Randeffekte dominieren diesen Zustand. Dies bleibt auch so, bis die Oligomere eine Länge von fünf Phenylringen erreichen. Erst ab dann $pa\beta t$ die

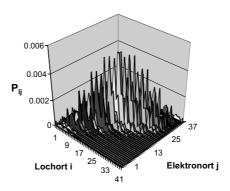


Abbildung 4.4: Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_{S_F,0}(i,j) \equiv P_{ij}$ längs eines eindimensionalen Wegs für das Oligomer mit elf (n = 11) Phenylringen für den Zustand S_1 .

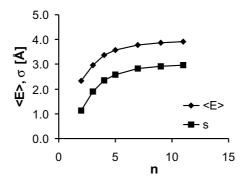


Abbildung 4.5: Erwartungswert $\langle E \rangle_{S_1,0}$ und Standardabweichung $\sigma_{S_1,0}$ für den S_1 Zustand in Å als Funktion der Oligomerlänge.

intrinsische Länge des Elektron-Loch Paares in die "Kastenlänge" der Oligomere (vgl. Abb. (4.3)). Die Form von $P_{S_1,0}(i,j)$ in der Auftragung längs einer eindimensionalen Kette ändert sich nicht wesentlich, wenn man vom Oligomer mit fünf Phenylringen zu dem mit elf geht, wie die Abb. (4.3) und Abb. (4.4) zeigen. Nur längs der Diagonalen sind signifikante Werte zu verzeichnen, ganz wie man es für ein gebundenes Elektron-Loch Paar erwartet. Daher ist zu vermuten, daß auch für das Polymer dieselbe Situation beim S_1 Zustand vorliegt.

In Abb. (4.5) ist der gemittelte Elektron-Loch Abstand und die entsprechende Standardabweichung für den S_1 Zustand als Funktion der Systemgröße aufgetragen. Beide zeigen eine Sättigung für mehr als fünf Phenylringe, was wiederum auf ein gebundenes Ladungsträgerpaar hindeutet. Der Abstand von Elektron und Loch beträgt $\langle E \rangle_{S_1,0} \approx 4 \,\text{Å}$. Dieser Wert trifft zumindest die Größenordnung des experimentellen Wertes von 7 Å, der aus Elektroabsorptionsmessungen erhalten worden ist. [42]

Die Sättigung von $\langle E \rangle_{S_1,0}$ und der relativ große Sättigungswert der Standard-

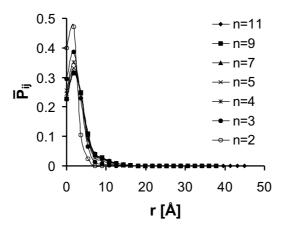


Abbildung 4.6: Geglättete Verteilungsfunktion $\overline{P}_{S_1,0}(r) \equiv \overline{P}_{ij}$ als Funktion des Elektron-Loch Abstands r für den S_1 Zustand der verschiedenen Oligomere.

abweichung $\sigma_{S_1,0} \approx 3$ Å können anhand der "geglätteten" Verteilung $\overline{P}_{S_1,0}(r)$ aus Gl. (4.10) sofort erklärt werden. Wie man in Abb. (4.6) sieht, hat $\overline{P}_{S_1,0}(r \to 0)$ bei $r_m \approx 4$ Å ein Maximum. Zwar nimmt dessen Höhe zunächst ab, wenn man das System von n = 2 Phyenylringen auf n = 5 Phenylringe vergrößert, und die Funktion verbreitert sich geringfügig. Das ist noch der Effekt der Beschränkung des Ladungsträgerpaares auf ein zu kleines System. Denn für Oligomere mit fünf und mehr Phenylringen ändert sich die Verteilung nicht mehr wesentlich. Daher sättigen die Werte für $\langle E \rangle_{S_1,0}$ und $\sigma_{S_1,0}$ mit zunehmender Systemgröße. Die großen Werte der Standardabweichung $\sigma_{S_1,0}$ rühren daher, daß das Maximum der Verteilung nicht genau am Ursprung liegt. Hiernach ist nur der Schluß zulässig, daß es sich beim S_1 Zustand um ein gebundenes Elektron-Loch Paar handelt, dessen Größe sich ab Systemen mit etwa fünf Phenylringen nicht mehr ändert.

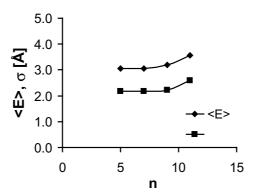


Abbildung 4.7: Erwartungswert $\langle E \rangle_{S_m,0}$ und Standardabweichung $\sigma_{S_m,0}$ für den S_m -Zustand in Å als Funktion der Oligomerlänge.

4.2.2 Der S_m -Zustand

Als nächster ist der S_m -Zustand zu untersuchen. Brédas und seine Mitarbeiter haben einen ähnlichen Zustand im Spektrum von Poly-p-phenylen-vinylen (PPV) beschrieben. [32] Diesem ordnen sie einen Ladungs-Transfer Zustand zu, in dem das Ladungsträgerpaar auf der Kette getrennt ist. Da in derselben spektralen Region der Photostrom des entsprechenden Polymerfilms stark ansteigt, ist dieser Zustand für das "abatische" Einsetzen des Photostroms verantwortlich gemacht worden. Der S_m -Zustand der hier untersuchten Polymere liegt auch zwischen dem S_1 -Zustand und den hochenergetischen Zuständen, und es kann jetzt geklärt werden, ob auch in diesem Zustand eine Ladungstrennung stattgefunden hat.

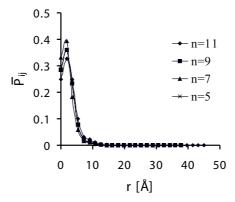


Abbildung 4.8: Geglättete Verteilungsfunktion $\overline{P}_{S_m,0}(r) \equiv \overline{P}_{ij}$ als Funktion des Elektron-Loch Abstands r für den S_m -Zustand der verschiedenen Oligomere.

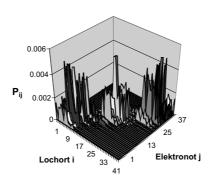


Abbildung 4.9: Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_{S_m,0}(i,j) \equiv P_{ij}$ längs eines quasi eindimensionalen Wegs für das Oligomer mit elf Phenylringen (n = 11) im S_m -Zustand.

In Abb. (4.7) ist zu sehen, daß der S_m -Zustand fast konstante Werte von $\langle E \rangle_{S_m,0}$ und $\sigma_{S_m,0}$ zeigt. Zwar steigen die Werte für das n=11 Oligomer an, was aber nicht bedeutet, daß der Zustand für größere Systeme einem ungebundenen Ladungsträgerpaar entspräche. Das zeigt ein Blick auf den Graphen von $\overline{P}_{S_m,0}(r)$

als Funktion der Oligomerlänge in Abb. (4.8) und auf das Diagramm für $P_{S_m,0}(i,j)$ des längsten Oligomers in Abb. (4.9). Beide Darstellungen stimmen qualitativ mit denen des S_1 -Zustands überein. Die Auftragung von $P_{S_m,0}(i,j)$ zeigt, genau wie $P_{S_1,0}(i,j)$, kein Gewicht im Nichtdiagonalbereich (vgl. Abb. (4.4) und Abb. (4.9)). Der einzige Unterschied zum S_1 -Zustand ist die Lokalisierung der Anregung in drei Abschnitten des Moleküls. Auch die Kurven von $\overline{P}_{S_m,0}(r)$ als Funktion der Oligomerlänge gleichen denen von $\overline{P}_{S_1,0}(r)$, wie in Abb. (4.8) und Abb. (4.6) zu sehen ist.

Somit ist hier festzustellen, daß der S_m -Zustand nicht als ungebundenes Elektron-Loch Paar oder als Ladungs-Transfer Zustand interpretiert werden kann. Deswegen ist er auch nicht die Ursache für den Anstieg des Photostroms von MeLPPP Filmen bei 4.0 eV [44], zumindest nicht auf dem hier benutzten Niveau der Rechnungen. Diese Schlußfolgerung befindet sich auch in Übereinstimmung mit der Annahme, daß lokales Aufheizen durch Exzeßenergie der Grund für das Verhalten des Photostroms ist, und nicht die Natur der optisch zugänglichen Zustände. [28]

4.2.3 Der S_F-Zustand

Jetzt bleibt nur noch der S_F -Zustand zu untersuchen. Hier ist keine Sättigung des Elektron-Loch Abstands zu verzeichnen, sondern er wächst mit zunehmender Systemgröße an (siehe Abb. (4.10)), und es ist nicht offensichtlich, ob er für n>11 Phenylringe konstant bleibt. Dies könnte auf den ersten Blick dazu verleiten, hier ein ungebundenes Elektron-Loch Paar zu vermuten. Da $\langle E \rangle$ aber nur eine gemittelte Größe ist, kann sie Phänomene, die sich auf kleinen Längen oder in der Zeit abspielen, nicht wiedergeben.

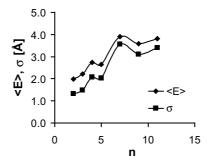


Abbildung 4.10: Erwartungswert $\langle E \rangle_{S_F,0}$ und Standardabweichung $\sigma_{S_F,0}$ der S_F -Zustände in Å als Funktion der Oligomerlänge.

Tatsächlich handelt es sich hier aber um einen stark lokalisierten Zustand. Die Anregung ist, wie in Abb. (4.11) zu sehen ist, auf jeden einzelnen Ring beschränkt.

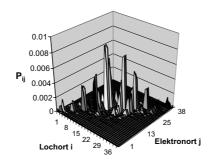


Abbildung 4.11: Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_{S_F,0}(i,j) \equiv P_{ij}$ längs eines quasi eindimensionalen Wegs für das Oligomer mit elf Phenylringen (n = 11) im S_F -Zustand.

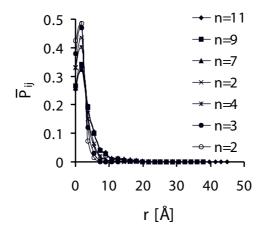


Abbildung 4.12: Geglättete Verteilungsfunktion $\overline{P}_{S_F,0}(r) \equiv \overline{P}_{ij}$ als Funktion des Elektron-Lochabstands r für den S_F -Zustand der verschiedenen Oligomere.

Der gesamte Zustand entspricht also einer (ausgedehnten) Linearkombination der einzelnen, lokalisierten Elektron-Loch Paare, und nur die größere Anzahl der zu kombinierenden Paare führt zur Vergrößerung des Elektron-Loch Abstands.

Außerdem kann auch an der Abb. (4.11) abgelesen werden, daß hier, wie bei den S_1 - und S_m -Zuständen für das n=11 Oligomer keine Ausbreitung von $P_{S_F,0}(i,j)$ in dem Nichtdiagonalbereich zu sehen ist. Auch die Verteilungsfunktion $\overline{P}_{S_F,0}(r)$ in Abb. (4.12) zeigt dasselbe Verhalten in Abhängigkeit von n genau wie $\overline{P}_{S_1,0}(r)$, was beides für ein gebundenes Elektron-Loch Paar spricht. Dieser Fall zeigt, daß man sich bei der Interpretation nicht auf ein einzelnes Kriterium allein verlassen darf, sondern immer alle Informationen zu einem geschlossenen Bild vereinigen muß.

Bis jetzt sind die angeregten Zustände der MeLPPP Oligomere untersucht worden, ohne daß überprüft worden wäre, ob die Elektron-Loch Korrelation wirklich auf einer Wechselwirkung beruht, oder rein zufällig ist. Daher ist, wie im letzten Abschnitt angekündigt, noch ein Test durchzuführen: Die Analyse muß für den Zustand $|\Phi_{H\to L}\rangle$ wiederholt werden (siehe Gl. (4.11)).

4.2.4 Ergebnisse der Tests

Wie erwartet bestätigen die Abbildungen (4.13), (4.14) und (4.15), daß die Bewegung der Ladungsträger, im Gegensatz zu den Eigenzuständen des Systems, unkorreliert ist. Der mittlere Elektron-Loch Abstand und dessen Standardabweichung steigen fast linear als Funktion der Systemgröße an (siehe Abb. (4.13)). Dies wird begleitet von einer Verbreiterung und einer Verflachung der geglätteten Verteilungsfunktion $\overline{P}_{\mathrm{H}\to\mathrm{L},0}(r)$, wie in Abb. (4.14) zu sehen ist. Schließlich zeigt Abb. (4.15) deutliches Gewicht im Nichtdiagonalbereich der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_{\mathrm{H}\to\mathrm{L},0}(i,j)$, die einer Halbkugel ähnelt. Daher ist das Verhalten der S₁-, S_m- und S_F-Zustände kein Produkt zufälliger, unkorrelierter Bewegung eines Ladungsträgerpaares in einer beschränkten Geometrie, sondern auf echte Korrelation zurückzuführen. Es ist hier ganz deutlich zu sehen, daß ein elektronisch angeregter Zustand sich fundamental anders verhält als die "Anregung eines Elektrons vom HOMO ins LUMO".

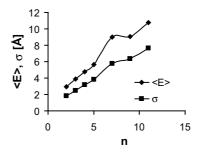


Abbildung 4.13: Erwartungswert $\langle E \rangle_{\mathrm{H}\to\mathrm{L},0}$ und Standardabweichung $\sigma_{\mathrm{H}\to\mathrm{L},0}$ für den Zustand $|\Phi_{\mathrm{H}\to\mathrm{L}}\rangle$ in Å als Funktion der Oligomerlänge.

Schließlich ist noch überprüft worden, ob die AOs mit σ Symmetrie zu den Werten von $P_{s,0}^{\mathrm{INDO/S}}(i,j)$ beitragen. Immerhin werden die Beiträge aller AO Basisfunktionen, die an i und j zentriert sind, berücksichtigt. Es zeigt sich aber, daß das Gewicht dieser Funktionen vernachlässigbar klein ist. Erwartungsgemäß spielen also nur die p_{π} -AOs der sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome eine Rolle. Das bestätigt auch die Annahme, daß die Substituenten für die optischen Eigenschaften nicht wichtig sind, denn sonst müßten zumindest die symmetrieerlaubten Wasserstoffsubstituenten der Methylenbrücke auch an der Konjugation beteiligt sein. Aber auch die anderen Wasserstoffzentren und die sp³-hybridisierte Kohlenstoffzentren sind davon ausgeschlossen. Deshalb sind die Beiträge aller AOs eines

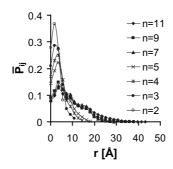
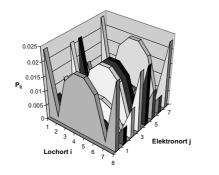


Abbildung 4.14: Geglättete Verteilungsfunktion $\overline{P}_{\mathrm{H}\to\mathrm{L},0}(r) \equiv \overline{P}_{ij}$ als Funktion des Abstands r für den Zustand $|\Phi_{\mathrm{H}\to\mathrm{L}}\rangle$ für die verschiedenen Oligomerlängen.



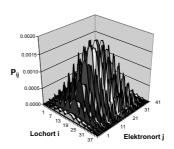


Abbildung 4.15: Verteilungsfunktion $P_{H\to L,0}(i,j) \equiv P_{ij}$ längs eines quasi eindimensionalen Wegs für das Oligomer mit elf Phenylringen (n = 11, rechts) und zwei Phenylringen (n = 2, links) für der Zustand $|\Phi_{H\to L}\rangle$.

Atoms aufsummiert worden, da dies keinen Verlust oder Gewinn an Information bedeutet hat.

4.2.5 Zusammenfassung

Abschließend können nun die Fragen beantwortet werden, die am Anfang dieses Kapitels stehen. Zunächst kann über die optisch relevanten Zustände der Oligomere gesagt werden, daß sie alle als gebundene Elektron-Loch Paare interpretiert werden können. Insofern sind sie den Exzitonen der Halbleiterphysik ähnlich. Außerdem kann für den S₁-Zustand gesagt werden, daß der mittlere Elektron-Loch Abstand mit zunehmender Systemgröße sättigt und für die großen Oligomere bei $\langle E \rangle_{S_1,0} \approx 4$ Å liegt. Dieser Wert stimmt auch gut mit dem experimentellen Wert von 7 Å überein. [42]

Für die anderen Zustände kann ein solcher Wert nicht angegeben werden, da die Lokalisation und zu kleine Systemgrößen die Extrapolation nicht ermöglicht haben. Die Lokalisation nimmt dabei mit steigender Energie der Zustände zu. Damit ist gemeint, daß Knoten in der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektron-Loch Paare gibt. Da sie aber weiterhin gebundene Zustände bleiben, können sie nicht direkt für den Einsatz des Photostroms verantwortlich sein. [32]

Dieses Kapitel hat nun gezeigt, daß zumindest die Vorstellung stimmt, daß auch in Molekülen eine optische Anregung zu einem gebundenen Ladungsträgerpaar führt. Mehr noch, es ist nun möglich geworden, die Eigenschaften dieser Elektron-Loch Paare zu berechnen, und zwar unabhängig von der verwendeten Rechenmethode. Bisher war man auf Analogieschlüsse und Vermutungen angewiesen. Jetzt kann man quantitativ nachprüfen, ob man es bei einem angeregten Zustand mit einem Elektron-Loch Paar zu tun hat, oder nicht, und welche Eigenschaften es hat. Es bedarf also keiner neuen physikalischen Bilder, um die Anregung auch von Molekülen zu interpretieren. Der Begriff des Exzitons erscheint aber etwas zu speziell, da bei ihm immer noch die Halbleitertheorie mitschwingt. Besser ist es, ganz allgemein von Elektron-Loch Paaren zu reden, die mit der vorgestellten Analyse beschrieben werden können.

Bis hierhin hat diese Arbeit ein neues Analyseschema entwickelt, das Materialsystem MeLPPP erstmals quantenchemisch untersucht, und diese Untersuchungen mit der eigenen Analyse gedeutet. Das Neue an der Analyse ist ihre Allgemeingültigkeit. Jede Wellenfunktion kann nun quantitativ daraufhin untersucht werden, ob sie als ein Elektron-Loch Paar interpretiert werden kann, oder nicht. Dabei ist ein konsistentes Bild der optischen Anregungen für MeLPPP erzielt worden.

Die Autoren in [32] untersuchen auch INDO/S Wellenfunktionen. Dafür nehmen sie aus den Vielteilchenwellenfunktionen einzelne Orbitale heraus, und bilden neue Linearkombinationen für ein System aus zwei Teilchen (Elektron-Loch), ohne die Koeffizienten neu zu bestimmen. Das Betragsquadrat dieser Funktion wird der INDO Näherung unterworfen und integriert. Dabei erhalten die Autoren ein Größe, die für Singulett-Zustände gleich $P_{s,0}^{\mathrm{INDO/S}}(i,j)$ in Gl. (4.5) ist. Diese interpretieren sie aber als Ortsauflösung einer Wellenfunktion, ohne Angaben zu den Abständen der Elektron-Loch Paare zu machen. Bei den Unterschieden in der Herangehensweise ist die Übereinstimmung zwischen [32] und dieser Arbeit zufällig zu nennen, und mit der Einfachheit der INDO/S Funktionen begründet. Das Neue an dem Analyseschema dieser Arbeit ist gerade seine Allgemeingültigkeit, die Möglichkeit zur quantitativen Analyse und die marginalen Näherungen, die dafür nötig sind.

Daß dies wirklich der Fall ist, hat auch für andere Methoden, die auf einem höheren theoretischen Niveau angesiedelt sind als INOD/S, schon gezeigt werden können. [57] Dort haben andere Interpretationsschemata [33] bisher nur widersprüchliche Ergebnisse geliefert. Erst mit der neuen Analysemethode dieser Arbeit haben diese Widersprüche ausgeräumt werden können.

Daher ist es reizvoll gewesen zu versuchen, die Analyse auf eine weitere Methode auf möglichst hohem Niveau anzuwenden. Diesem Versuch ist das folgende, letzte Kapitel gewidmet.

Kapitel 5

Quantenmechanische Vielteilchenmodelle

In diesem Kapitel werden eindimensionale quantenmechanische Vielteilchenmodelle untersucht. In Abschnitt 5.1 wird zunächst das erweiterte Peierls-Hubbard Modell eingeführt, das als "minimales Modell" für π -konjugierte Systeme gelten kann. [3] Zur Anwendung des Analyseschemas in Abschnitt 5.2 wird die numerische Methode der Dichtematrix Renormierungsgruppe (DMRG) eingesetzt. [58] Sie ist ein variationelles Verfahren und liefert Grundzustandsenergien und die zugehörigen Wellenfunktionen. Sie ist numerisch exakt in dem Sinne, daß sie mit einem kontrollierten Fehler behaftet ist, und sie wird oft als Referenzmethode eingesetzt, wenn exakte Ergebnisse nicht vorliegen. [59] Neben der hohen Präzision zeichnet sie sich gerade bei eindimensionalen Systemen durch einen geringen numerischen Aufwand aus (vgl. Abschnitt A.3).

Das hat es erst ermöglicht, sehr große Systeme zu untersuchen, um so die Ausdehnung der Elektron-Loch Paare zu beschreiben und neue Einsichten in die effektiven Konjugationslänge zu gewinnen. Diese Ergebnisse sind in Abschnitt 5.3 zusammengefaßt. In Abschnitt 5.4 wird der Einfluß der langreichweitigen Coulombwechselwirkung studiert. Insbesondere wird die Frage angegangen, inwieweit die Störungstheorie niedrigster Ordnung genügt, um die angeregten Zustände quantitativ zu beschreiben.

5.1 Erweitertes Peierls-Hubbard Modell

In diesem Abschnitt wird das erweiterte Peierls-Hubbard Modell eingeführt. Damit kommt eine Beschreibung zum Einsatz, die zunächst nach einem Rückschritt aussieht. Wie der SSH-Hamiltonoperator Gl. (1.4) beschreibt es ein eindimensionales System, und wie bei den semiempirischen Methoden gibt es einen eingeschränkten Satz von Parametern, der an experimentelle Daten oder andere Rechnungen angepaßt werden muß (vgl. Abschnitt A.2).

Im Gegensatz zum SSH-Hamiltonoperator berücksichtigt das erweiterte Peierls-Hubbard Modell die Elektron-Elektron Wechselwirkung explizit, was eine wesentliche Anforderung an die zu benutzenden Theorien gewesen ist. Außerdem ist die Methode als Näherung zum exakten Vielteilchenproblem zu sehen und ist deswegen auch konsistent verbesserbar, was bei semiempirischen Methoden nicht der Fall ist. Es ist daher prinzipiell möglich, jedwede Einschränkung, auch die auf eindimensionale Systeme, zu überwinden. Quantenmechanische Vielteilchenmodelle bietet einen einfachen Startpunkt, der es erlaubt, sehr genau den Einfluß von geometrischer Verzerrung und Elektron-Elektron Wechselwirkung auf die elektronische Struktur zu untersuchen. Somit können hier prinzipielle Probleme gut angegangen werden.

Das Modell beschreibt eine offene, eindimensionale Kette mit L Plätzen, die ein Elektron pro Gitterplatz enthält (halbe Bandfüllung),

$$\hat{H}_{EPH} = -\sum_{l=1,\sigma}^{L-1} \left(t - (-1)^{l} \frac{\Delta}{2} \right) \left(\hat{c}_{l+1,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{l,\sigma} + \hat{c}_{l,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{l+1,\sigma} \right) +$$

$$+ U \sum_{l=1}^{L} \left(\hat{n}_{l,\uparrow} - \frac{1}{2} \right) \left(\hat{n}_{l,\downarrow} - \frac{1}{2} \right) +$$

$$+ V \sum_{l=1}^{L-1} (\hat{n}_{l} - 1) (\hat{n}_{l+1} - 1) .$$
(5.1)

Hier sind $\hat{c}_{l,\sigma}^{\dagger}$, $\hat{c}_{l,\sigma}$ Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren eines Elektrons mit dem Spin σ am Gitterplatz l. $\hat{n}_{l,\sigma} = \hat{c}_{l,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{l,\sigma}$ ist ein Zähloperator für Elektronen am Ort l mit dem Spin σ und $\hat{n}_{l} = \hat{n}_{l,\uparrow} + \hat{n}_{l,\downarrow}$.

Der erste Term spiegelt die kinetische Energie der Elektronen wieder, wobei das Transfermatrixelement t nur zwischen nächsten Nachbarn wirkt. Außerdem variiert es durch eine einheitliche geometrische Verzerrung von Bindung zu Bindung um den Betrag Δ . Dies ist analog zur Elektron-Phonon Kopplung in Gl. (1.4), wenn man davon ausgeht, daß sich die optimale Verzerrung bereits eingestellt habe. Die nächsten beiden Terme beschreiben die Elektron-Elektron Wechselwirkung. Eine Doppelbesetzung eines Kettenplatzes ist mit der Coulombenergie U zu bezahlen, und die Besetzung benachbarter Plätze mit der Energie V. Additive Konstanten sind so gewählt worden, daß das chemische Potential $\mu(T)=0$ für alle Temperaturen T die halbe Bandfüllung gewährleistet, siehe Abschnitt A.2.2.

Da das Transfermatrixelement als Energieeinheit dient, t=1, bleiben drei Parameter übrig, um ein (reales) System zu beschreiben U, V und Δ . Dafür sind beispielhaft drei Parametrisierungen untersucht worden (Tabelle 5.1).

Diese Parametrisierungen werden der Analyse im folgenden Abschnitt zugrunde gelegt.

Referenz	Δ/t	U/t	V/t
[60]	0.2	3	1.2
[61]	0.38	3	1
[62]	0.1	2.5	0.625

Tabelle 5.1: Drei Parametersätze, die in Gl. (5.2) zum Einsatz gekommen sind.

5.2 Anwendung des Analyseschemas

Drei Dinge sind zu berechnen: der Grundzustand, die Einteilchenlücke und der erste optisch angeregte Zustand, der auch mit dem neuen Analyseschema untersucht werden soll. Dazu muß geklärt werden, wie die Handlungsanweisung aus Kapitel 2 auf die neuen Funktionen angewandt werden muß. Die Beantwortung dieser Frage ist schon in einer Vorgängerarbeit [57] angegangen worden, und soll im folgenden Abschnitt noch einmal zusammengefaßt werden, bevor die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt werden. Das Neue an den hier durchgeführten Rechnungen ist die Berücksichtigung der geometrischen Verzerrung. In unserem Fall ist also, im Gegensatz zu [57], das Transfermatrixelement t variabel ($\Delta \neq 0$). Außerdem sollen die hier durchgeführten Rechnungen als Grundlage des Abschnitts 5.3 dienen.

5.2.1 Berechnung der Zustände

Als Basis ist nur ein Wannierorbital pro Gitterplatz vorgesehen (Minimalbasis). Daher hat in der Besetzungszahldarstellung jeder Gitterplatz l vier Basiszustände $|s_l\rangle$: leer $|00\rangle$, doppelt besetzt $|\downarrow\uparrow\rangle$, einfach besetzt mit Spin $\sigma = \uparrow |0\uparrow\rangle$, einfach besetzt mit Spin $\sigma = \downarrow |\downarrow 0\rangle$. Der Hilbertraum \mathcal{H} einer Kette von L Plätzen ist ein Tensorprodukt aller Funktionen aller Plätze und hat damit die Dimension $d(\mathcal{H}) = 4^L$.

Die DMRG wählt aus diesem exponentiell großen Hilbertraum einen Unterraum \mathcal{H}_u der Größe $d(\mathcal{H}_u)$ aus, der den Grundzustand des Systems möglichst gut beschreibt. Eine Wellenfunktion in diesem Unterraum sieht dann wie folgt aus:

$$|\Phi^{\text{DMRG}}\rangle = \sum_{\alpha_{l}, s_{l+1}, s_{l+2}, \beta_{l+3}} \psi(\alpha_{l}, s_{l+1}, s_{l+2}, \beta_{l+3}) |\alpha_{l}, s_{l+1}, s_{l+2}, \beta_{l+3}\rangle ,$$
 (5.2)

mit

$$|\alpha_l, s_{l+1}, s_{l+2}, \beta_{l+3}\rangle = |\alpha_l\rangle \otimes |s_{l+1}\rangle \otimes |s_{l+2}\rangle \otimes |\beta_{l+3}\rangle$$
 (5.3)

$$|\alpha_l\rangle = \sum_{s_{l-1}, s_l} A^l[s_l] |\alpha_{l-1}\rangle \otimes |s_l\rangle$$
 (5.4)

$$|\beta_{l+3}\rangle = \sum_{s_{l+3}, s_{l+4}} B^{l+3}[s_{l+3}] |s_{l+3}\rangle \otimes |\beta_{l+4}\rangle$$
 (5.5)

$$|s_x\rangle = |00\rangle_x \otimes |\downarrow\uparrow\rangle_x \otimes |0\uparrow\rangle_x \otimes |\downarrow 0\rangle_x .$$
 (5.6)

Dabei vermitteln die Matrizen $A^n[s_n]$, $B^m[s_m]$ eine unitäre Transformation und eine Projektion auf die Basis des Unterraums, die in jedem DMRG-Schritt verbessert wird. Die Matrizen haben dieselbe Größe $m \times m$, so daß die Dimension des Unterraums $d(\mathcal{H}_u) = 16 \cdot m^2$. Dabei ergeben sich die Definitionen der Matrizen sowie die Bedeutung des Gitterplatzes l aus dem Algorithmus der DMRG. Weitere Einzelheiten finden sich im Abschnitt A.3.

Das Ergebnis einer DMRG-Rechnung ist der elektronische Grundzustand von \hat{H}_{EPH} , seine Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle \approx |\Psi_0^{\text{DMRG}}\rangle$ und dessen Energie. Für die Bestimmung der Einteilchenlücke Gl. (1.10) benötigt man nur noch den Grundzustand desselben Systems mit einem Elektron weniger, E(N-1). Die Energie E(N+1) des Systems mit einem Elektron mehr ergibt sich aus der Teilchen-Loch Symmetrie von \hat{H}_{EPH} , siehe Abschnitt A.2.2.

Auch bei der Berechnung der Anregungsenergie wird eine Symmetrieeigenschaft des Systems ausgenutzt. Grundzustand und erster angeregter Zustand unterscheiden sich in der Ladungskonjugationssymmetrie (zu den Symmetrieeigenschaften von \hat{H}_{EPH} vgl. Abschnitt A.2.2). Der niedrigste angeregte Zustand ist also ein Grundzustand in einem anderen Symmetriesektor. Die DMRG als variationelle Methode bestimmt nun die Anregungsenergien durch eine Grundzustandssuche in beiden Symmetriesektoren. Ein angeregter Zustand hat hat einen anderen Unterraum \mathcal{H}_u , also andere $|\alpha_l\rangle$ und $|\beta_{l+4}\rangle$ in der gewählten Basis und einen anderen Satz Linearkoeffizienten $\psi(x)$ (vgl. Gl. (5.2)).

Daneben steht auch noch eine Erweiterung der DMRG zur Verfügung, die dynamische DMRG. [63] Sie erlaubt es, nicht nur Grundzustände sondern auch angeregte Zustände $|\Phi_s\rangle\approx \left|\Phi_s^{\rm DMRG}\right\rangle$ unter der Voraussetzung $\left\langle\Phi_s^{\rm DMRG}\right|\hat{d}\left|\Phi_0^{\rm DMRG}\right\rangle\neq 0$ als Zielzustand einer DMRG-Rechnung zu benutzen, wobei \hat{d} der Strom- oder Dipoloperator ist.

Damit ist der erste Punkt der Handlungsanweisung aus Kapitel 2 geklärt: die Energien und Wellenfunktionen von Grundzustand und angeregten Zuständen werden numerisch exakt mit Hilfe der DMRG bestimmt. Im Gegensatz zu Abschnitt 4.1.1 kann aber jetzt schon ein Kriterium für das Elektron-Loch Paar abgelesen werden: die Bindungsenergie $E_{\rm b}$. Sie ist analog zur Bindungsenergie des Exzitons in der Halbleitertheorie (Gl. (1.9)) definiert: ist $E_{\rm b} < 0$, so liegt ein ungebundenes Elektron-Loch Paar vor, ist $E_{\rm b} > 0$, so sollte es gebunden sein.

Dieses zusätzliche Kriterium entbindet gleichzeitig von der Pflicht zu überprüfen, ob es sich wirklich um ein gebundenes Elektron-Loch Paar handelt, oder ob die zufällige Bewegung unabhängiger Teilchen dieselben Signaturen in der Analysemethode liefert. Zwar kann dies immer noch geschehen, indem man einen Zustand mit einer Energie $E > \Delta E$ berechnet und analysiert, es ist aber nicht mehr zwingend notwendig.

So bleibt als wichtigster Punkt der Handlungsanweisung die Berechnung von $A_{s,0}^{\sigma}(\vec{x}_e, \vec{x}_h)$ und $P_{s,0}(i, j)$ übrig. Diese muß allerdings noch an die neue Methode angepaßt werden, wobei wieder auf die Vorgängerarbeit [57] zurückgegriffen wird.

5.2.2 Berechnung des Matrixelements

Zunächst werden im Matrixelement $A_{s,0}^{\sigma}(\vec{x}_e, \vec{x}_h)$ aus Gl. (2.13) die Feldoperatoren in Wannierorbitale $\phi_{\vec{r}_i}(\vec{x})$ entwickelt, die am Ort \vec{r}_i zentriert sind:

$$\begin{aligned}
\left| A_{s,0}^{\sigma}(\vec{x}_e, \vec{x}_h) \right|^2 &= \left| \left\langle \Phi_s \left| \hat{\Psi}_{\sigma}^{\dagger}(\vec{x}_e) \hat{\Psi}_{\sigma}(\vec{x}_h) \right| \Phi_0 \right\rangle \right|^2 \\
&= \left| \sum_{\vec{r}_i, \vec{r}_j} \phi_{\vec{r}_j}^*(\vec{x}_e) \phi_{\vec{r}_i}(\vec{x}_h) \left\langle \Phi_s \right| \hat{c}_{j,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i,\sigma} \left| \Phi_0 \right\rangle \right|^2 .
\end{aligned} (5.7)$$

Dabei kann in endlichen Systemen die Summe in Gl. (5.7) nur bis zu endlich vielen Werten laufen. Um zu den Überlappungsdichten $P_{s,0}(i,j)$ zu gelangen, muß man noch eine gerasterte Integration über atomare Volumen durchführen wie in der Gl. (2.14) mit der Definition für $\Theta(\vec{y})$ aus Gl. (2.15):

$$p_{s,0}(i,j) = \sum_{\sigma} \int d\vec{x}_e d\vec{x}_h \left| A_{s,0}^{\sigma}(\vec{x}_e, \vec{x}_h) \right|^2 \Theta(\vec{x}_h - \vec{r}_i) \Theta(\vec{x}_e - \vec{r}_j) =$$

$$= \sum_{\sigma} \int d\vec{x}_e d\vec{x}_h \left| \sum_{\vec{r}_l, \vec{r}_m} \phi_{\vec{r}_l}^*(\vec{x}_e) \phi_{\vec{r}_m}(\vec{x}_h) \left\langle \Phi_s \right| \hat{c}_{l,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{m,\sigma} \left| \Phi_0 \right\rangle \right|^2 \Theta(\vec{x}_h - \vec{r}_i) \Theta(\vec{x}_e - \vec{r}_j) =$$

$$= \sum_{\sigma} \int d\vec{x}_e d\vec{x}_h \sum_{\vec{r}_l, \vec{r}_m \atop \vec{r}_a, \vec{r}_b} \phi_{\vec{r}_l}^*(\vec{x}_e) \phi_{\vec{r}_m}(\vec{x}_h) \phi_{\vec{r}_b}(\vec{x}_e) \phi_{\vec{r}_a}^*(\vec{x}_h) \Theta(\vec{x}_h - \vec{r}_i) \Theta(\vec{x}_e - \vec{r}_j) \cdot$$

$$\cdot \left\langle \Phi_s \right| \hat{c}_{l,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{m,\sigma} \left| \Phi_0 \right\rangle \left\langle \Phi_0 \right| \hat{c}_{n,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{h,\sigma} \left| \Phi_s \right\rangle . \tag{5.8}$$

In der Ableitung des erweiterten Peierls-Hubbard Modells wird angenommen, daß die Wannierorbitale nur wenig überlappen

$$\int d\vec{x} \phi_{\vec{r}_l}^*(\vec{x}) \phi_{\vec{r}_b}(\vec{x}) \Theta(\vec{x} - \vec{r}_j) \approx \delta_{\vec{r}_l, \vec{r}_b} \delta_{\vec{r}_l, \vec{r}_j} , \qquad (5.9)$$

so daß

$$p_{s,0}(i,j) \approx \sum_{\sigma} \left| \langle \Phi_s | \, \hat{c}_{j,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i,\sigma} | \Phi_0 \rangle \right|^2 .$$
 (5.10)

Durch Normierung kann aus $p_{s,0}(i,j)$ wieder die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_{s,0}(i,j)$ gewonnen werden.

 $|\Phi_0\rangle$ und $|\Phi_s\rangle$ spannen aber, wie schon gesagt, verschiedene Darstellungen der Ladungskonjugationssymmetrie auf. Falls, wie in unseren Fällen, $|\Phi_0\rangle$ symmetrisch ist und $|\Phi_s\rangle$ antisymmetrisch, ergibt nur \hat{A} , der zur Ladungskonjugationssymmetrie antisymmetrische Teil des Operators $\hat{c}_{j,\sigma}^{\dagger}\hat{c}_{i,\sigma}$, von null verschiedene Matrixelemente, $\hat{c}_{j,\sigma}^{\dagger}\hat{c}_{i,\sigma} = \left(\hat{A} + \hat{B}\right)/2$,

$$\hat{A} = \left(\hat{c}_{j,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i,\sigma} + (-1)^{|i-j|} \hat{c}_{i,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j,\sigma}\right) \quad , \quad \hat{B} = \left(\hat{c}_{j,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i,\sigma} - (-1)^{|i-j|} \hat{c}_{i,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j,\sigma}\right) \quad . \quad (5.11)$$

Somit ergibt sich

$$p_{s,0}(i,j) \approx \frac{1}{4} \sum_{\sigma} \left| \langle \Phi_s | \, \hat{c}_{j,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i,\sigma} + (-1)^{|i-j|} \hat{c}_{i,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j,\sigma} \, |\Phi_0 \rangle \right|^2 . \tag{5.12}$$

Die gemittelte Verteilung $\overline{P}_{s,0}(r)$ Gl. (2.19) ist in [57] durch die Funktion $C_{\rm ex}(x)$ ersetzt worden. In einem translationsinvarianten System gilt $p_{s,0}(i,j) = p_{s,0}(i-j)$, so daß

$$C_{\rm ex}(x) \equiv 2p_{s,0}(x=i-j) = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \left| \langle \Phi_s | \hat{c}_{j,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i,\sigma} + (-1)^{|i-j|} \hat{c}_{i,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j,\sigma} | \Phi_0 \rangle \right|^2 .$$
 (5.13)

In den betrachteten endlichen Ketten mit offenen Randbedingungen werden die Abstände |x| immer symmetrisch zur Mitte des Systems gelegt. Spinkorrelationen und die endliche Kettenlänge führen dazu, daß die Funktion $C_{\rm ex}(x)$ starken, kurzreichweitigen Fluktuationen unterliegt.

5.2.3 Berechnung der Elektron-Loch Abstände

Der mittlere Elektron-Loch Abstand ζ_1 ist definiert als

$$\zeta_1 = \frac{\sum_{x} C_{\text{ex}}(x)|x|}{\sum_{x} C_{\text{ex}}(x)}, \qquad (5.14)$$

vergleiche Gl. (2.17). Zunächst ist zu prüfen, ob ζ_1 mit der Systemgröße divergiert. Ist dies nicht der Fall, wird im nächsten Schritt versucht, eine Exponentialfunktion an C_{ex} anzupassen.

$$C_{\rm ex} \approx e^{-\kappa |x|} \quad \text{für} \quad |x| \gg \kappa^{-1} \,.$$
 (5.15)

Ist dies nicht möglich, so fällt die Korrelationsfunktion nicht exponentiell ab, und das Elektron-Loch Paar ist ungebunden.

Man kann den mittleren Elektron-Loch Abstand auch aus der Anpassung in Gl. (5.15) bestimmen,

$$\zeta_2 = \frac{1}{1 - e^{-\kappa}} \,, \tag{5.16}$$

was zu besseren Übereinstimmungen mit experimentellen Werten für den Abstand des Teilchen-Loch Paares führt.

Beide Werte des mittleren Elektron-Loch Abstands, ζ_1 und ζ_2 , werden für ungebundene Elektron-Loch Paare mit zunehmender Systemgröße divergieren, für gebundene Paare aber ein Sättigungsverhalten zeigen, wie dies schon in Kapitel 4 für $\langle E \rangle_{s,0}$ besprochen worden ist.

5.3. ERGEBNISSE 55

Im Prinzip könnte $C_{\rm ex}$ genutzt werden, um auch Aussagen über Lokalisation zu treffen, indem als Startpunkt der Berechnung nicht nur der mittlere Kettenplatz genommen wird. Jedoch sind die Randeffekte so groß, daß es besser ist, den Unterschied in den Doppelbesetzungen $\Delta \rho_d(l)$ zwischen Grund- und angeregtem Zustand für jeden Platz l zu analysieren

$$\Delta \rho_d(l) = \langle \Phi_s | \, \hat{n}_{l,\uparrow} \hat{n}_{l,\downarrow} | \Phi_s \rangle - \langle \Phi_0 | \, \hat{n}_{l,\uparrow} \hat{n}_{l,\downarrow} | \Phi_0 \rangle . \tag{5.17}$$

Man prüft also, an welchen Plätzen Ladungsveränderungen induziert worden sind. Falls für das Elektron keine verbotenen Bereiche bestehen, so wird es diese auch für das ganze Ladungsträgerpaar nicht geben.

Nachdem die Darstellung des Handlungsschemas abgeschlossen ist, kann die Vorgängerarbeit verlassen werden, um die Ergebnisse der neuen Rechnungen dieser Arbeit vorzustellen.

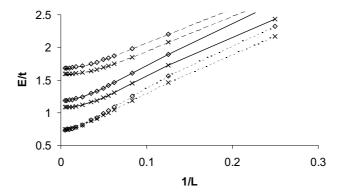


Abbildung 5.1: Einteilchenlücke und Anregungsenergien in Einheiten des Transfermatrixelements t in Abhängigkeit der Systemgröße (L= Anzahl der Gitterplätze) für die Parametersätze aus Tabelle 5.1 und m=400 DMRG-Zustände; durchgezogene Linie – Referenz [60]; gestrichelte Linie – Referenz [61]; gepunktete Linie – Referenz [62]; \diamond – Einteilchenlücke ΔE ; \times – Anregungsenergie $E_{\rm ex}$

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Gebundene und ungebundene Teilchen-Loch Paare

Wie schon in der Literatur beschrieben, zeigen zwei der Parametersätze einen Zustand unterhalb der Einteilchenlücke, der demnach einem gebundenen Elektron-Loch Paar entsprechen sollte, siehe Abb. (5.1). Nur der Parametersatz aus [62] liefert einen Zustand, der nicht klar von der Einteilchenlücke entfernt ist.

Dieses Verhalten des Parametersatzes setzt sich auch in der Größenabhängigkeit der Elektron-Loch Abstände nach Gl. (5.14) und Gl. (5.16) fort, wie in

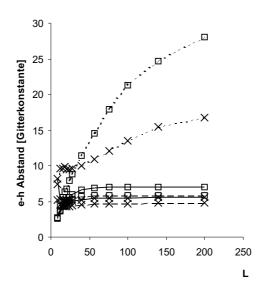


Abbildung 5.2: Mittlere Elektron-Loch Abstände ζ_1 aus Gl. (5.14) und ζ_2 aus Gl. (5.16) für die Parametersätze aus Tabelle 5.1 und m=400 DMRG-Zustände. L= Anzahl der Gitterplätze durchgezogene Linie – Referenz [60]; gestrichelte Linie – Referenz [61]; gepunktete Linie – Referenz [62]; $\square \zeta_1$; $\times \zeta_2$

Abb. (5.2) zu sehen ist. Nur bei dem Parametersatz aus [62] divergieren sowohl ζ_1 als auch ζ_2 . Bei den anderen beiden Parametersätzen setzt ab L=40 Gitterplätzen eine Sättigung der Werte ein. Der Elektron-Loch Abstand liegt demnach zwischen 5.9 Å und 4.8 Å für [61] und zwischen 7.0 Å und 5.5 Å für [60]. Dabei liegen die Werte für ζ_1 immer über denen von ζ_2 .

Nach dem bisher Gesagten ist es nicht überraschend, daß auch die Anpassung einer Exponentialfunktion an die Daten von $C_{\rm ex}$ für die Parameter aus [62] nicht möglich ist. In Abb. (5.3) ist diese Anpassung für das längste untersuchte Oligomer (L=200) für die Parametersätze aus Tabelle 5.1 dargestellt. Bei kleinen Abständen sind die starken Fluktuationen noch sichtbar, die schon durch eine gleitende Mittelung geglättet worden sind.

Schließlich kann noch nach der Lokalisation des Elektron-Loch Paares gefragt werden. Dazu ist der Unterschied in der Dichte der Doppelbesetzungen für die längste Kette und alle drei Parametersätze aufgetragen worden (siehe Abb. (5.4)). Erwartungsgemäß ist das Paar über den gesamten Bereich der Kette delokalisiert, wie ein freies Teilchen in einem Kasten. Dabei ist die Höhe des Maximums und die Fläche A unter der Kurve maßgeblich abhängig von U. Je größer U ist, desto größer ist A.

Die gemeinsame Betrachtung aller Größen (Bindungsenergie E_b , Elektron-Loch Abstand, $C_{\rm ex}(x)$ und $\Delta \rho_d$) führt zu dem Ergebnis, daß der Parametersatz aus [62] ein ungebundenes Elektron-Loch Paar beschreibt, während die beiden

5.3. ERGEBNISSE 57

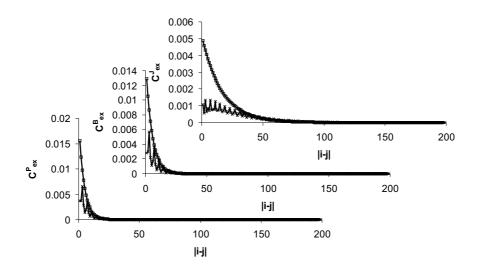


Abbildung 5.3: Anpassung von Exponentialfunktionen an die Daten von $C_{\rm ex}(x) \equiv C_{\rm ex}^X$ aus Gl. (5.12) für die Abstände x = |i-j| der Kettenplätze i, j für ein Oligomer von L = 200 Atomen und m = 400 DMRG-Zustände. $C_{\rm ex}^{\rm P}$ – [61]; $C_{\rm ex}^{\rm B}$ – [60]; $C_{\rm ex}^{\rm J}$ – [62]; $\Box = e^{-\kappa|x|}$; $\times = C_{\rm ex}(x)$ (gleitender Durchschnitt)

anderen Parametersätze gebundene Ladungsträgerpaare ergeben, die einen Abstand von etwa 6 Å [60] und etwa 5 Å [61] haben. Alle Paare sind delokalisiert. Die stimmige Interpretation ist ein Erfolg der neuen Analysemethode, da die Analyse der Dichte-Dichte Korrelationsfunktion [33] zum Teil andere, widersprüchliche Ergebnisse liefert. [57]

Es ist nicht en detail untersucht worden, welchen Einfluß die einzelnen Parameter auf das Bindungsverhalten haben. Doch ist aus [57] bekannt, daß ein kritischer Wert von $V_c \approx 2t$ im erweiterten Hubbard Modell nötig ist, um gebundene Elektron-Loch Paare unterhalb der Einteilchenlücke zu erzeugen. Durch die Einbeziehung der Peierls-Verzerrung können, wie diese Arbeit zeigt, schon mit kleineren Werten von V diese Zustände erreicht werden.

5.3.2 Effektive Konjugationslänge

Abgesehen vom Nachweis, daß die Analysemethode dieser Arbeit auch auf andere Methoden als INDO/S angewandt werden kann, sind die erhaltenen Daten des letzten Abschnitts auch noch aus einem anderen Grund aufschlußreich. In Abschnitt 1.3.1 ist schon angesprochen worden, daß gewöhnlich die Anregungsenergien $E_{\rm ex}$ von Oligomeren gegen die reziproke Systemgröße 1/L aufgetragen werden. Man erhält bei experimentellen Daten meist eine lineare Abhängigkeit. Aus der Extrapolation dieses Verhaltens und der gemessenen Anregungsenergie des Polymeren erhält man dann einen Wert für die effektive Konjugationslänge. Diese soll die charakteristische Länge der Polymersegmente sein, wie sie durch

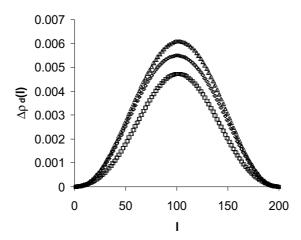


Abbildung 5.4: Unterschied in der Dichte der Doppelbesetzungen nach Gleichung (5.17) zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand für eine Kette mit L=200 Gitterplätzen, den Parametersätzen aus Tabelle 5.1 und m=400 DMRG-Zustände. $\square=[62]; \triangle=[61]; \diamond=[60]$.

chemische Defekte, Unordnung etc. bestimmt wird.

Schon in Abb. (5.1) ist genau diese Auftragung vorgenommen worden. Allerdings ist klar zu sehen, daß die Anregungsenergie nicht linear über den ganzen Bereich abnimmt, sondern ab einem bestimmten Bereich quadratisch. Dieses Verhalten ist unabhängig von dem verwandten Parametersatz, vergleiche Abb. (5.5). Auch experimentelle Ergebnisse an Oligothiophenen deuten auf eine Abweichung vom linearen Verhalten bei großen Oligomeren hin. [64]

Es ist offensichtlich so, daß eine lineare Extrapolation bei längeren Oligomeren nicht gerechtfertigt ist. In unserem Beispiel läßt sie sich nur bis zu $L\approx 20$ Gitterplätzen aufrecht erhalten, danach setzt das sich das quadratische Verhalten der Anregungsenergie durch, siehe Abb. (5.6). Das bedeutet, daß die effektiven Konjugationslängen, die nach der linearen Extrapolation bestimmt worden sind, durchweg zu klein sind.

Wie ist nun dieses Verhalten zu erklären? Qualitativ kann hier die Feldtheorie [65] weiterhelfen. Sie stellt eine analytische Beschreibung dar, dem sich das Gitterproblem für den Grenzfall $\{U,V\}\ll t$ annähert. Die Anregungsenergie $E_{\rm ex}$ kann dann mit der folgenden Dispersion beschrieben werden:

$$E_{\rm ex}(k) = \sqrt{(E_{\rm ex})^2 + (vk)^2}$$
 (5.18)

Dabei ist $E_{\rm ex}$ die Anregungsenergie für k=0 und v eine charakteristische Fermionen-Geschwindigkeit $v \approx v_{\rm F} = 2ta_0$, die durch das Transferintegral t und den Gitterabstand a_0 gegeben ist. Der Pseudoimpuls für ein System aus L Gitterplätzen und offenen Randbedingungen ist $k=n\pi/[(L+1)a_0]$, wobei n eine

5.3. ERGEBNISSE 59

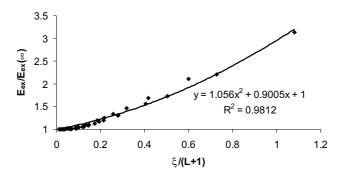


Abbildung 5.5: Anregungsenergie gegen inverse Anzahl der Gitterplätze für die Parametersätze aus Tabelle 5.1. Die Anregungsenergien sind auf den jeweiligen Wert für $E_{\rm ex}(L\to\infty)$ normiert, die Systemgrößen auf die charakteristische Länge $\xi=4t/E_{\rm ex}(\infty)$. Die quadratische Funktion y ist an die Werte angepaßt worden.

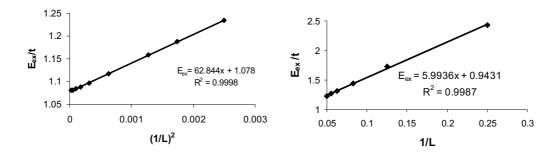


Abbildung 5.6: quadratisches (links) und lineares (rechts) Verhalten der Anregungsenergie $E_{\rm ex}$ in Einheiten des Transferintegrals t von der reziproken Systemgröße für den Parametersatz aus [60] und m=400 DMRG-Zustände, L= Anzahl der Gitterplätze.

natürliche Zahl ist. Wenn das System klein ist und $k \gg (\Delta E_0/v)$, so kann der erste Term unter der Wurzel gegenüber dem zweiten vernachlässigt werden und es stellt sich ein lineares Verhalten mit der inversen Systemgröße ein. Für große Systeme $k \ll (\Delta E_0/v)$ überwiegt der erste Term und eine Taylorentwicklung in $1/(L+1)^2$ ergibt in erster Ordnung ein quadratisches Verhalten:

$$E_{\rm ex}(k_{\rm min}) = E_{\rm ex} \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\pi v}{E_{\rm ex} a_0} \right)^2 \frac{1}{(L+1)^2} \right)$$
 (5.19)

Dies ist qualitativ dasselbe Verhalten, das auch Polymersysteme zeigen. Es ist aber nicht möglich, quantitative Größen wie $E_{\rm ex}$ oder v zu bestimmen, weil die numerischen Rechnungen nicht im Grenzfall der Feldtheorie durchgeführt worden sind.

5.4 Langreichweitige Coulombwechselwirkung

5.4.1 Hamiltonoperator

Bis jetzt ist ein Modell-Hamiltonoperator verwendet worden, bei dem die Coulombwechselwirkung nur auf nächste Nachbarn beschränkt bleibt, wie aus dem V-abhängigen Term in Gl. (5.2) hervorgeht. Für Isolatoren sind aber die langreichweitigen Anteile der Coulombwechselwirkung zu berücksichtigen. [66] Daher wird nun ihr Effekt auf Anregungsenergie und Einteilchenlücke untersucht.

Solch ein Modell ist von Abe, Yu und Su vorgeschlagen worden: [67]

$$\hat{H}_{Abe} = \hat{H}_{0} + \hat{H}_{ee}$$

$$\hat{H}_{0} = -\sum_{l,\sigma}^{L-1} \left(t - (-1)^{l} \frac{\Delta}{2} \right) \left(\hat{c}_{l+1,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{l,\sigma} + \hat{c}_{l,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{l+1,\sigma} \right)$$

$$\hat{H}_{ee} = U \sum_{l}^{L} \left(\hat{n}_{l,\uparrow} - \frac{1}{2} \right) \left(\hat{n}_{l,\downarrow} - \frac{1}{2} \right) +$$

$$+ \sum_{l < l'} \frac{V}{|l - l'|} \left(\hat{n}_{l} - 1 \right) \left(\hat{n}_{l'} - 1 \right) .$$
(5.20)

Der Hamiltonoperator ist in seinem kinetischen Term und dem U-abhängigen Teil identisch mit dem Hamiltonoperator \hat{H}_{EPH} aus Gl. (5.2). Die Wechselwirkung ist jetzt langreichweitig, entsprechend dem Coulombgesetz in drei Dimensionen. Weitergehende Abschirmung wird nicht berücksichtigt.

Mit der DMRG ist es nun möglich, die Elektron-Elektron Wechselwirkung vollständig zu berücksichtigen. Die Ergebnisse, die in dieser Arbeit erhalten worden sind, können daher als exakte Energien im numerischen Sinn interpretiert werden.

In der Arbeit von $Abe\ et\ al.$ sind periodische Randbedingungen benutzt worden, während in dieser Arbeit offene Randbedingungen zum Einsatz gekommen ist. Da die untersuchten Systeme L=400 Gitterplätze bei Abe bzw. L=100 in dieser Arbeit umfaßten, sollten die unterschiedlichen Randbedingungen einen Fehler von weniger als einem Prozent verursachen.

5.4.2 Störungstheorie niedrigster Ordnung

Der Parameterbereich ist von Abe und seinen Mitarbeitern so gewählt worden, daß eine relativ hohe Peierlsverzerrung angenommen wird $(\Delta/2=0.4t)$. Das führt zu einer entsprechend hohen Einteilchenlücke im ungestörten System von $\Delta E_0 = \Delta = 0.8t$, was die Störungsrechnung begünstigen sollte. Es ist dann der Bereich $0 \le V \le t$ mit U = 2V und der Bereich $V \le U \le 3V$ mit V = t = 1 näher untersucht worden.

Das Ziel dieser Veränderung von U und V [67] ist die Bestimmung eines geeigneten Parametersatzes für Polyacetylen. Dabei ist ein Parametersatz gesucht worden, der bei einer Anregungsenergie von $E_{\rm ex}^{\rm exp} \approx 2$ eV eine Bindungsenergie des Singulett Exzitons $E_{\rm b}^{\rm exp} = 0.6$ eV liefert. Dazu ist angenommen worden, daß t=2 eV. Die so bestimmten Parameter für Polyacetylen lauten dann V=t und U=2V. Damit ist die Behauptung verbunden, daß die Korrelationsenergie nicht vollständig berücksichtigt werden muß, da ein genügend hoher Wert für $\Delta/2$ und moderate Werte für U und V die gewünschte Beschreibung liefern.

Da in dieser Arbeit ΔE und $E_{\rm ex}$ für das verwendete Modell numerisch exakt bestimmt worden sind, können diese Behauptungen der Störungstheorie überprüft und Grenzen der Beschreibung aufgezeigt werden. Vor dem Vergleich mit den numerischen Ergebnissen dieser Arbeit erfolgt aber die Darstellung analytischer Arbeiten von Grage und Gebhard, die schon auf einige prinzipielle Probleme hinweisen. [68]

Als Grundzustand für N=L Elektronen wird das gefüllte untere Peierls-Band für U=V=0 angesetzt. Die Korrektur zur Grundzustandsenergie in linearer Ordnung der Wechselwirkung ist dann

$$E_0 = E_0^{(0)} + V \left\langle \hat{V}^{\text{Fock}} \right\rangle_0 + V \left\langle \hat{V}^{\text{Hartree}} \right\rangle_0 , \qquad (5.21)$$

wobei $E_0^{(0)}$ die kinetische Energie des gefüllten unteren Peierls-Bandes ohne Coulombwechselwirkung bezeichnet. Des weiteren sind $V\left\langle \hat{V}^{\mathrm{Hartree}}\right\rangle_0$ der Hartree-Anteil und $V\left\langle \hat{V}^{\mathrm{Fock}}\right\rangle_0$ der Fock-Anteil der Elektron-Elektron Wechselwirkung. Die Hubbardwechselwirkung liefert keinen Beitrag in linearer Ordnung.

Für nichtwechselwirkende Elektronen hat der Zustand mit einem zusätzlichen Teilchen mit Impuls $p = \pi/(2a_0)$ im oberen Peierls-Band die niedrigste Anregungsenergie, so daß sich für die Einteilchenlücke

$$\Delta E = \Delta E_0 + V \Delta \left\langle \hat{V}^{\text{Fock}} \right\rangle_0 + V \Delta \left\langle \hat{V}^{\text{Hartree}} \right\rangle_0^L$$
 (5.22)

in führender Ordnung der Störungstheorie ergibt. Die ungestörte Lücke ist hierbei gegeben durch $\Delta E_0 = \Delta = 0.8t$. Die quantenmechanische Rechnung liefert [68]

$$\Delta \left\langle \hat{V}^{\text{Fock}} \right\rangle_0 \approx 0.63029 \,, \tag{5.23}$$

$$\Delta \left\langle \hat{V}^{\text{Hartree}} \right\rangle_0^L = \frac{1}{L} \sum_{r=1}^{L-1} \frac{1}{r} \sim \frac{\ln L}{L} \quad (L \gg 1) . \tag{5.24}$$

Der Hartree-Beitrag verschwindet zwar im thermodynamischen Limes, für endliche Systeme muß er aber berücksichtigt werden. Für L=100 Gitterplätze ist

$$\Delta \left\langle \hat{V}^{\text{Hartree}} \right\rangle_0^{100} \approx 0.05177 \ .$$
 (5.25)

Zur Durchführung eines quantitativen Vergleichs ist der Wert von $\Delta E^{\text{Abe}}(V = t, U = 2V) = 1.430t$ aus einer Abbildung in [65] abgelesen worden. Mit diesem Punkt und dem Wert der Einteilchenlücke $\Delta E_0 = \Delta = 0.8t$ ergibt sich eine Steigung von m = 0.6305. Aus dem Vergleich mit Gl. (5.23) folgt, daß der Hartree Beitrag in [67] bereits per Hand eliminiert worden ist.

Zur Bestimmung der angeregten Zustände wird in [67] die Bethe-Salpeter Gleichung gelöst. Hierzu bezeichne $|\Phi_p\rangle$ die einfachen Teilchen-Loch Anregungen, das heißt, in $|\Phi_p\rangle$ ist ein Elektron mit Impuls p aus dem unteren ins obere Peierls-Band angeregt worden. Nun wird der Hamiltonoperator in diesem Unterraum diagonalisiert. Man sucht also die Eigenwerte der Matrix mit den Einträgen

$$E_{p,p'} = \langle \Phi_p | \hat{H} | \Phi_{p'} \rangle - \delta_{p,p'} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle , \qquad (5.26)$$

um die Energien der Teilchen-Loch Anregungen in Anwesenheit der Coulombwechselwirkung zu bestimmen.

Dieses Vorgehen ist problematisch, wie das folgende Beispiel einer 2×2 Matrix zeigt. Seien $\alpha_0<\beta_0,\ \alpha_1,\ \beta_1$ und γ reelle Konstanten. Dann sind die Eigenwerte der Matrix

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \alpha_0 + \alpha_1 V & \gamma V \\ \gamma V & \beta_0 + \beta_1 V \end{pmatrix}$$
 (5.27)

gegeben durch

$$\lambda_1 = \alpha_0 + \alpha_1 V + \mathcal{O}(V^2) - \frac{\gamma^2 V^2}{\beta_0 - \alpha_0},$$
 (5.28)

$$\lambda_2 = \beta_0 + \beta_1 V + \mathcal{O}(V^2) + \frac{\gamma^2 V^2}{\beta_0 - \alpha_0}.$$
 (5.29)

Offensichtlich ist die Beschreibung inkonsistent zur Ordnung V^2 , da die Terme $\alpha_2 V^2$ und $\beta_2 V^2$ in der Diagonale der Matrix nicht berücksichtigt worden sind. Insbesondere ergibt sich aus der Bethe-Salpeter Beschreibung, daß die Krümmung der Energieeigenwerte für die gebundenen Zustände stets negativ ist. Eine Verbesserung der Störungstheorie kann genau da ansetzen. [68]

5.4.3 Bedeutung der langreichweitigen Wechselwirkungsanteile

In dieser Arbeit ist zunächst die Auswirkung eines langsamen Anwachsens von V auf die Einteilchenlücke ΔE untersucht worden. $\Delta/2$ bleibt dabei konstant und U=2V wird auf einem konstanten Verhältnis zu V gehalten. In [67] ist nur der Bereich $0 \le V \le t$ untersucht worden, während in dieser Arbeit auch noch die Werte für V=1.5t und V=2.0t berechnet worden sind. Bleibt man in einem Bereich kleiner Werte für V, so erhalten die Autoren in [67] einen linearen Anstieg der Einteilchenlücke.

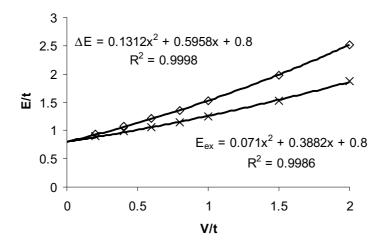


Abbildung 5.7: \diamond – Anregungsenergie und \times – Einteilchenlücke des Hamilton-opertors Gl. (5.20) mit $U=2V,~\Delta/2=0.4t,~L=100,~0\leq V\leq 2t,~m=256$ DMRG Zustände.

Das lineare Verhalten der Einteilchenlücke ist bei kleinen Werten für V auch in dieser Arbeit zu sehen. Der lineare Anstieg kann dadurch erklärt werden, daß die Peierls-Verzerrung zu einer Fluktuation in der Ladungsdichte führt (Wechsel von Doppel- und Einfachbindungen), der mit einer Energie V bezahlt werden muß. Ab $V \approx t$ sind aber die Effekte höherer Ordnung nicht mehr vernachlässigbar. Dies wird in der Einteilchenlücke deutlich, wenn man die beiden Werte für V > t berücksichtigt, dann zeigt ΔE ein quadratisches Verhalten in Abhängigkeit von V, siehe Abb. (5.7).

Das lineare Verhalten ist in den DMRG-Rechnungen nur bis V=0.6~t nachzuvollziehen, dort ist die Steigung m=0.62680, in sehr guter Übereinstimmung mit dem analytischen Wert aus Gl. (5.23). Berücksichtigt man bei den DMRG Rechnungen auch noch die nächsten beiden Punkte $\Delta E(V=0.8~t)$ und $\Delta E(V=t)$, so wächst die Steigung auf m=0.65200, was einer Abweichung von 3.4% entspricht. Auch der absolute Wert für $\Delta E^{\rm Abe}(V=t,U=2V)=1.430t$ weicht um 2.7% von exakten Wert ab (vgl. Tabelle 5.2). Für größere Werte ist, wie gesagt, kein lineares Verhalten mehr zu beobachten. Bei der Durchführung dieses Vergleichs sind die DMRG-Ergebnisse in Tabelle 5.2 noch durch Subtraktion des Hartree Beitrags aus Gl. (5.25) korrigiert worden.

Jetzt muß noch die Anregungsenergie für das gebundene Teilchen-Loch Paar bei V=t untersucht werden, um festzustellen, ob die Exzitonenbindungsenergie $E_{\rm b}\approx 0.6$ eV =0.3t wirklich zum Parametersatz V=t und U=2V paßt, wie in [67] beschrieben.

In [67] ist zu sehen, daß die Energie des ersten angeregten Zustands $E_{\rm ex}$ nicht dem linearen Verhalten der Einteilchenlücke folgt, sondern mit zunehmendem V

V/t	$\Delta E/t^{-a}$	$E_{ m ex}/t^{-b}$	$\Delta E'/t^{-c}$
2.0	$2.5218491(\pm 1)$	$1.86888(\pm 2)$	2.41830
1.5	$1.9804686(\pm 2)$	$1.53023(\pm 3)$	1.90281
1.0	$1.5208716(\pm 2)$	$1.24914(\pm 3)$	1.46910
1.0	$1.430(\pm 6)$ [67]	$1.125(\pm 6)$ [67]	
0.8	$1.3592241(\pm 3)$	$1.1529(\pm 1)$	1.31780
0.6	$1.2089650(\pm 3)$	$1.10646(\pm 3)$	1.17790
0.4	$1.0685705(\pm 6)$	$0.98197(\pm 3)$	1.04786
0.2	$0.9359554(\pm 6)$	$0.90012(\pm 2)$	0.92560

 $^{^{}a}\Delta E = \text{Gl.} (1.10)$

Tabelle 5.2: Einteilchenlücke ΔE , angepaßte Einteilchenlücke $\Delta E'$ und Anregungsenergie $E_{\rm ex}$ für Gl. (5.20) mit $\Delta/2=0.4t,\ U=2V,\ L=100,\ 0\leq V\leq 2t$ und m=256 DMRG-Zuständen; die maximalen Fehler in den Klammern beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle. Die Werte aus [67] sind dort abgelesen worden.

eine negative Krümmung zeigt, wie dies in Abschnitt 5.4.2 gezeigt worden ist. Im Gegensatz dazu ist in Abb. (5.7) zu sehen, daß die DMRG-Daten eine positive Krümmung ergeben. Der Einfluß höherer Ordnungen der Störungstheorie machen sich bei $E_{\rm ex}$ also viel früher bemerkbar als bei der Einteilchenlücke ΔE .

Die Anregungsenergie für V=t=1 und U=2V in [67] hat einen Wert von $E_{\rm ex}^{\rm Abe}\approx 1.125(\pm 6)t$, der um 10% unter dem Wert der DMRG-Rechnung $E_{\rm ex}=1.24914(\pm 3)$ bleibt (Tabelle 5.2). Das ergibt für die Bindungsenergie bei V=t und U=2V in der Arbeit [67] $E_{\rm b}^{\rm Abe}=(1.4305-1.1254)t=0.3051t$. Dies weicht vom DMRG-Wert $E_{\rm b}=(1.5208716-1.24914)t=0.2717t$ um 12% ab.

Es zeigt sich, daß die von Abe et al. verwendete Störungstheorie bei dem Modell Gl. (5.20) für V=0.6t die Grenze ihrer Anwendbarkeit erreicht. Obwohl also mit dem relativ hohen Wert von $\Delta/2=0.4t$ die Störungstheorie für einen großen Bereich von V und U gültig sein sollte, führt die falsche Beschreibung vor allem in der Anregungsenergie $E_{\rm ex}$ zu einem Fehler von 12% in der Bindungsenergie $E_{\rm b}$ in dem Bereich, den die Autoren in [67] als den experimentell relevanten ansehen.

5.4.4 Bedeutung der lokalen Wechselwirkung

Bei der Veränderung von U treten die Unterschiede zu den numerisch exakten DMRG-Rechnungen noch viel stärker zutage. So ist in [67] die Einteilchenlücke unabhängig von U. Das verwundert nicht, da schon in Gl. (5.22) zu sehen ist, daß die Einteilchenlücke in erster Ordnung Störungstheorie nicht von U abhängt. In Abb. (5.8) ist aber zu sehen, daß ΔE mit U ansteigt. Die Steigung nimmt noch

 $^{{}^{}b}E_{\rm ex}={
m Anregungsenergie}$ zum ersten angeregten Zustand

 $^{^{}c}\Delta E' = \Delta E - V \cdot 0.05177$

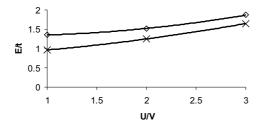
U/t	V/t	$\Delta E/t^{-a}$	$E_{ m ex}/t^{-b}$
3.0	1.0	$1.430(\pm 6) [67]$	$1.20(\pm 1) [67]$
3.0	1.0	$1.86798994(\pm 6)$	$1.64921(\pm 3)$
2.0	1.0	$1.5208716(\pm 2)$	$1.24914(\pm 2)$
1.0	1.0	$1.3516957(\pm 2)$	$0.96280(\pm 2)$
6.0	2.0	$3.83094848(\pm 1)$	$3.24275(\pm 2)$
4.0	2.0	$2.52184918(\pm 7)$	$1.86881(\pm 2)$
2.0	2.0	$1.6951024(\pm 4)$	$0.79625(\pm 1)$

 $[^]a\Delta E = \text{Gl.} (1.10)$

Tabelle 5.3: U, V, t aus Gl. (5.20), ΔE – Einteilchenlücke nach Gl. (1.10), $E_{\rm ex}$ – Anregungsenergie, für $\Delta/2=0.4t$, L=100 und m=256 DMRG-Zustände. Die maximalen Fehler in den Klammern beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle. Die Werte aus [67] sind dort abgelesen worden.

zu, wenn man von V=t wie in [67] zu V=2t geht. Auch die Anregungsenergie $E_{\rm ex}$ hat in der Vergleichsarbeit wieder eine negative Krümmung, während die DMRG eine positive Krümmung voraussagt.

Die Werte für die Einteilchenlücke $\Delta E^{\text{Abe}}(U=3t)=1.430t$ und die Anregungsenergie $E_{\text{ex}}^{\text{Abe}}(U=3t)=1.200t$ in [67] weisen eine 23-prozentige beziehungsweise 27-prozentige Abweichung von den DMRG-Ergebnissen auf (Tabelle 5.3). Damit hat man sicherlich den Gültigkeitsbereich der naiven Störungsrechnung von $Abe\ et\ al.$ verlassen.



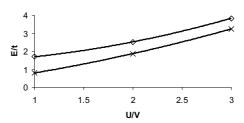


Abbildung 5.8: Einteilchenlücke \diamond und Anregungsenergie \times von Gl. (5.20) in Abhängigkeit von U für V=t (links) und V=2t (rechts) mit $\Delta/2=0.4t$, N=L=100 Teilchen und Gitterplätzen sowie m=256 DMRG Zuständen.

5.4.5 Beurteilung

In [67] ist ein Parametersatz für Gl. (5.20) vorgestellt worden, mit dem zweierlei erreicht werden sollte. Zum einen sollten die Parameter es ermöglichen, die experimentellen Daten für Polyacetylene wiederzugeben, ohne große Werte für U und

 $^{{}^{}b}E_{\mathrm{ex}}=\mathrm{Anregungsenergie}$ zum ersten angeregten Zustand

V zu benutzen. Dafür mußte aber ein großer Wert für $\Delta/2$ eingeführt werden, was bedenklich ist, da er nicht mit gemessenen Werten zum Beispiel von dem in Benzol ($\Delta/2=0.2~t$) übereinstimmt. [3] Zweitens sollte die Elektron-Elektron Wechselwirkung nur störungstheoretisch behandelt werden. Auch das sollte der große Wert für $\Delta/2$ begünstigen.

Die experimentellen Werte für die gesuchte Bindungsenergie von $E_{\rm b}\approx 0.3t$ stellt sich nach den numerisch exakten Berechnungen dieser Arbeit bei $V\approx 1.2t$, U=2V ein und damit jenseits des in [67] bestimmten Bereichs. In diesem Bereich ist die Störungstheorie erster Ordnung nicht mehr gültig, zeigt sie doch schon bei einem Wert von V=t einen Fehler von 12% in der Bindungsenergie des Exzitons. Weiterhin wird in [67] der U-Parameter über die Lage des Triplett-Exzitons fixiert. Nach den gemachten Erfahrungen ist die Störungstheorie von $Abe\ et\ al.$ nicht geeignet, die Lage des Triplett-Exzitons zu bestimmen. Die in [67] durchgeführten Rechnungen sind überhaupt nur im Bereich V<0.6t und U<1.5V über jeden Zweifel erhaben.

Sicherlich kann man durch die Berücksichtigung höherer Ordnungen in der Störungstheorie diesen Fehler verringern, und, wenn man den experimentellen Fehler mit in Betracht zieht, ist die Übereinstimmung vielleicht sogar jetzt schon zufriedenstellend. Dies erlaubt aber nicht festzustellen, daß die Wahl großer Werte von $\Delta/2$ der Wahl großer Werte für U und V vorzuziehen sei. Es ist nämlich sehr fraglich, ob die Annahme von $\Delta/2=0.4t$ tatsächlich gerechtfertigt ist, und ob die Reproduktion eines einzelnen experimentellen Wertes die Wahl des Parametersatzes rechtfertigen kann. [69]

Anhang

A.1 Quantenchemische Methoden

Alle hier verwendeten, quantenchemischen Methoden [19, 70] gehen von der zeitunabhängigen, nichtrelativistischen Schrödingergleichung in der Näherung fester Kerne aus. In zweiter Quantisierung lautet diese

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \tag{A.1}$$

$$\hat{H} = \sum_{\sigma} \sum_{i,j} \left\langle i \left| \hat{h}_{c}^{\text{sp}} \right| j \right\rangle \hat{c}_{i,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j,\sigma} + \sum_{\sigma,\sigma'} \sum_{ijkl} \left\langle i,j \left| \hat{h}_{\text{int}}^{\text{tp}} \right| k,l \right\rangle \hat{c}_{i,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j,\sigma'}^{\dagger} \hat{c}_{k,\sigma'} \hat{c}_{l,\sigma} .$$

 $\hat{c}_{m,\sigma}^{\dagger}$ und $\hat{c}_{n,\sigma}$ sind Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Elektronen mit dem Spin $\sigma = \{\uparrow, \downarrow\}$ in den Orbitalen n, m. Der Operator

$$\hat{h}_c^{\rm sp}(\vec{x}_i) = -\frac{1}{2}\nabla^2(\vec{x}_i) + \sum_K \frac{Z_K}{|\vec{x}_i - \vec{x}_K|}$$
(A.2)

ist der Einteilchenoperator (sp = single particle) in erster Quantisierung für die kinetische Energie eines Elektrons am Ort \vec{x} und dessen potentielle Energie im Feld der Kerne K an den Orten \vec{x}_K mit der Kernladungszahl Z_K . Der Operator

$$h_{\text{int}}^{\text{tp}}(\vec{x}_i, \vec{x}_j) = \frac{e^2}{2|\vec{x}_i - \vec{x}_j|} \equiv \frac{e^2}{2r_{ij}}$$
 (A.3)

ist der Zweiteilchenoperator (tp = two particles) in erster Quantisierung der Coulombwechselwirkung der Elektronen untereinander, wobei e die Elementarladung ist.

A.1.1 Hartree-Fock Methode

Die Hartree-Fock Methode wählt als Ansatz für $|\Psi\rangle \approx |\Psi^{\rm HF}\rangle$ eine Slaterdeterminante aus und unterwirft diese dem Ritzschen Variationsverfahren. Das Ergebnis

sind Bestimmungsgleichungen für die Molekülorbitale $\phi_i(\vec{x})$, die Fockgleichungen, die selbstkonsistent zu lösen sind,

$$\hat{f}(\vec{x}_1)\phi_i(\vec{x}_1) = \epsilon_i \phi_i(\vec{x}_1) \tag{A.4}$$

$$\hat{f}(\vec{x}_1) = \hat{h}_c^{\text{sp}}(\vec{x}_1) + \sum_{j=1}^{N/2} 2\hat{j}_j(\vec{x}_1) - \hat{k}_j(\vec{x}_1) , \qquad (A.5)$$

mit dem Coulomboperator $\hat{\jmath}_j$ und dem Austauschoperator \hat{k}_j

$$\hat{\jmath}_{j}(\vec{x}_{1})\phi_{i}(\vec{x}_{1}) = \phi_{i}(\vec{x}_{1}) \int d^{3}\vec{x}_{2} |\phi_{i}(\vec{x}_{2})|^{2} \frac{e^{2}}{2r_{12}}, \qquad (A.6)$$

$$\hat{k}_j(\vec{x}_1)\phi_i(\vec{x}_1) = \phi_j(\vec{x}_2) \int d^3\vec{x}_2 \frac{\phi_j(\vec{x}_2)^*\phi_i(\vec{x}_2) e^2}{2r_{12}}.$$
 (A.7)

Hat man ein System mit N Elektronen, so wählt man für $|\Psi^{\rm HF}\rangle$ die N/2 MOs mit dem niedrigsten Eigenwerten ϵ_i der Fockgleichungen. Diese sind die besetzten MOs,

$$|\Phi_0\rangle \approx |\Phi_0^{\rm HF}\rangle = \prod_{\sigma} \prod_{i=1}^{N/2} \hat{c}_{i,\sigma}^{\dagger} |{\rm vacuum}\rangle .$$
 (A.8)

Insgesamt erhält man aber aus den Fockgleichungen, wenn eine Basis von M Atomorbitalen χ_i benutzt wird, auch M MOs, so daß M-N unbesetzte oder virtuelle MOs übrig bleiben.

A.1.2 Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung

Wenn man große Basissätze verwendet, so daß der Fehler, der aus der unvollständigen Basis resultiert, klein ist, dann ist die Differenz zwischen der so gewonnenen Hartree-Fock Energie und der exakten eine mögliche Definition für den Begriff der Korrelationsenergie $E_{\rm korr}$.

Eine Möglichkeit, diese Korrelationsenergie zu berücksichtigen, ist die Störungstheorie nach $M\emptyset$ ller und Plesset (MP). [71] Der ungestörte Hamiltonoperator ist die Summe aller N Fockoperatoren und der Störoperator \hat{H}' die Differenz zwischen dem Hamiltonoperator aus Gl. (A.2) und dem ungestörten Operator,

$$\hat{H} = \hat{H}_{0}^{MP} + \hat{H}' \tag{A.9}$$

$$\hat{H}_{0}^{MP} = \sum_{i}^{N} \hat{f}(\vec{x}_{i})$$

$$\hat{H}' = \left(\sum_{i < j} h_{int}^{sp}(\vec{x}_{i}, \vec{x}_{j}) - \sum_{i, j} \hat{\jmath}_{i}(\vec{x}_{j}) - \hat{k}_{i}(\vec{x}_{j})\right).$$

Die ungestörten Wellenfunktionen $|\Phi_x\rangle$ sind alle möglichen angeregten Konfigurationsfunktionen. Dann entspricht die Energie inklusive der ersten Ordnung Störungstheorie der Hartree-Fock Energie und die Korrekturen zur zweiten Ordnung beschreiben den Einfluß der Korrelationsenergie (MP2). Die Art des Störoperators läßt hier nur zweifach angeregte Konfigurationsfunktionen zu.

$$E_{\text{MP2}}^{0} = \sum_{s \neq 0} \frac{\left| \langle \Phi_{s} | \hat{H}' | \Phi_{0} \rangle \right|^{2}}{E_{0}^{0} - E_{0}^{s}} = \sum_{a < b}^{\text{virtuell besetzt}} \sum_{i < j}^{\text{besetzt}} \frac{\left| \langle ab | \hat{H}' | ij \rangle - \langle ab | \hat{H}' | ji \rangle \right|^{2}}{\epsilon_{i} + \epsilon_{j} - \epsilon_{a} - \epsilon_{b}} . \quad (A.10)$$

Die Bedeutung gerade der zweifach angeregten Konfigurationsfunktionen für die Korrelationsenergie läßt sich an der Full-CI Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ mit der Normierung $\langle \Phi_0^{\rm HF} | \Psi \rangle = 1$ zeigen (Gl. (1.3)). Die Koeffizienten der zweifach angeregten Konfigurationen $c_{a_1,a_2}^{r_1,r_2}(\sigma_1,\sigma_2)$ aus Gl. (1.3) bestimmen gerade die Korrelationsenergie,

$$E_{\text{korr}} = \sum_{\substack{a_1, a_2 \\ r_1, r_2 \\ \sigma_1, \sigma_2}} c_{a_1, a_2}^{r_1, r_2}(\sigma_1, \sigma_2) \langle \Phi_0 | \hat{H} \hat{c}_{r_1, \sigma_1}^{\dagger} \hat{c}_{r_2, \sigma_2}^{\dagger} \hat{c}_{a_1, \sigma_1} \hat{c}_{a_2, \sigma_2} | \Phi_0 \rangle . \tag{A.11}$$

Diese lassen sich aber nur durch die Full-CI Rechnung selbst bestimmen. [72]

A.1.3 INDO/S Methode

Als zweites Verfahren ist in diese Arbeit INDO/S zum Einsatz gekommen. Wie bei allen semiempirischen Verfahren werden nur die Valenzelektronen $N_{\rm val}$ berücksichtigt

$$\hat{H}_{\text{Semiempirik}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{val}}} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i \right) + \sum_{i < j}^{N_{val}} \frac{e^2}{r_{ij}} , \qquad (A.12)$$

weshalb der Hamiltonoperator ein Pseudopotential V_i enthält. Was die Basis betrifft, so sind die $\chi_b(\vec{x}_i)$ in Gl. (A.13) Slater-Type Orbitals (STO) und es wird eine Minimalbasis verwendet, das heißt die Summe in Gl. (A.13) läuft bis N_{val} .

$$\phi_a^{\text{INDO}}(\vec{x}_i) = \sum_b^{\text{AOs}} d^a(b) \chi_b(\vec{x}_i) . \tag{A.13}$$

Mit Hilfe von Gl. (A.13) kann man nun die Fockgleichungen in Matrixschreibweise formulieren.:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \,, \tag{A.14}$$

$$F_{i,j} = \int d^3 \vec{x} \chi_i(\vec{x})^* \hat{f} \chi_j(\vec{x})$$
 (A.15)

$$C_{a,b} = d^a(b) , (A.16)$$

$$S_{i,j} = \int d^3 \vec{x} \, \chi_i(\vec{x})^* \chi_j(\vec{x}) \stackrel{!}{=} \delta_{ij} , \qquad (A.17)$$

$$E_{i,j} = \delta_{ij}\epsilon_i . (A.18)$$

Die Überlappungsmatrix **S** wird willkürlich gleich der Einheitsmatrix gesetzt, die Elemente der Fockmatrix **F** werden nun weiter vereinfacht.

Die INDO Näherung für Basisfunktionen, die an verschiedenen Atomen zentriert sind $\int \chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(1)dv_1 = \delta_{\mu,\nu}$ führt dazu, daß nur einige Zweielektronenintegrale von null verschieden sind: [56]

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \begin{cases} (\mu^A\nu^A|\lambda^A\sigma^A) & \text{falls } \mu,\nu,\lambda,\sigma \text{ an Atom A zentriert,} \\ (\mu^A\mu^A|\lambda^B\lambda^B) & \text{sonst} \end{cases}$$
(A.19)

$$(rs|tu) = \int dv_1 dv_2 \frac{\chi_r^*(1)\chi_s(1)\chi_t^*(2)\chi_u^*(2)}{r_{12}}. \tag{A.20}$$

Bei INDO/S werden diese mit Hilfe der Slater-Condon Faktoren und dem Mataga-Nishimoto Potential ausgewertet, dem ein anpaßbarer Parameter zugefügt worden ist. Die Einelektronenintegrale werden in den Einzentrenblöcken von **F** durch multiplizitätsgemittelte Ionisiergungsenergien und das Mataga-Nishimoto Potential ausgedrückt. In Zweizentrenblöcken kommen neben Überlappungsintegralen Geometriefaktoren und anpaßbare Parameter zum Einsatz. Die anpaßbaren Parameter dienen bei INDO/S dazu, die Ergebnisse der SCI-Rechnungen an experimentelle Spektren von Benzol, Pyridin und Pyrrol anzupassen. [22]

A.2 Hubbard-Modell

A.2.1 Herleitung des Hubbard Modells

Um zu der Form aus Gl. (5.2) zu gelangen, geht man wieder von der Schrödingergleichung aus, wie sie in Gl. (A.2) definiert worden ist. Der Operator der Elektron-Elektron Wechselwirkung wird zunächst einer Hartree-Zerlegung und dann der Hartree-Näherung unterworfen,

$$\hat{A}\hat{B} = \langle \hat{A} \rangle \hat{B} + \hat{A} \langle \hat{B} \rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle + \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) \rangle$$

$$\approx \langle \hat{A} \rangle \hat{B} + \hat{A} \langle \hat{B} \rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle . \tag{A.21}$$

Damit ergibt der Hartree-Anteil der Elektron-Elektron Wechselwirkung

$$\hat{h}_{\text{int}} = \sum_{\sigma,\sigma'} \sum_{ijkl}^{\infty} \left\langle i, j \left| \hat{h}_{\text{int}}^{\text{sp}} \right| k, l \right\rangle \hat{c}_{i,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j,\sigma'}^{\dagger} \hat{c}_{k,\sigma'} \hat{c}_{l,\sigma} , \qquad (A.22)$$

$$\hat{h}_{\text{int}}^{\text{Hartree}} = \sum_{\sigma,\sigma'} \sum_{ijkl}^{\infty} \left\langle i, j \left| \hat{h}_{\text{int}}^{\text{sp}} \right| k, l \right\rangle \cdot \left\{ \left\langle \hat{c}_{i,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{l,\sigma} \right\rangle \hat{c}_{j,\sigma'}^{\dagger} \hat{c}_{k,\sigma'} + \right. \\
\left. + \hat{c}_{i,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{l,\sigma} \left\langle \hat{c}_{j,\sigma'}^{\dagger} \hat{c}_{k,\sigma'} \right\rangle - \left\langle \hat{c}_{i,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{l,\sigma} \right\rangle \left\langle \hat{c}_{j,\sigma'}^{\dagger} \hat{c}_{k,\sigma'} \right\rangle \right\} \tag{A.23}$$

Nun werden die Eigenfunktionen des Operators

$$\hat{H}_0 = \hat{h}'_c + \hat{h}_{\text{int}}^{\text{Hartree}}, \qquad (A.24)$$

$$\left[h'_{c}(\vec{x})\right]^{\text{sp}} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_{\vec{x}}^{2} + \sum_{K} V_{I}(\vec{x} - \vec{r}_{K})$$
 (A.25)

bestimmt. Im Unterschied zu Gl. (A.2) ist die Wechselwirkung der Elektronen mit den Kernen beschränkt auf die Wechselwirkung der Valenzelektronen mit den Ionenrümpfen in einem Kristall, die durch die Pseudopotentiale $V_I(\vec{x} - \vec{r}_K)$ wiedergegeben wird. Die Eigenfunktionen des Operators \hat{H}_0 sind Blochfunktionen $\psi_{\vec{k},b,\sigma}(\vec{x})$ oder, nach Fouriertransformation, Wannierfunktionen $\phi_{\vec{r}_i,b,\sigma}(\vec{x})$,

$$\phi_{\vec{r}_i,b,\sigma}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}_i} \psi_{\vec{k},b,\sigma}(\vec{x}) , \qquad (A.26)$$

wobei b ein Bandindex ist, σ der Spin und $\vec{r_i}$ der Ort, an dem die Wannierfunktion zentriert ist.

Drückt man nun \hat{H}_0 in den Wannierfunktionen aus, so erhält man

$$\hat{H}_0 = \sum_{\vec{r}_i, \vec{r}_j, b, \sigma} t(\vec{r}_i - \vec{r}_j, b) \hat{c}_{i,b,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j,b,\sigma} , \qquad (A.27)$$

$$t(\vec{r}_i - \vec{r}_j, b) = \frac{1}{L} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \int d\vec{x} \psi_{\vec{k}, b, \sigma}^*(\vec{x}) \hat{H}_0 \psi_{\vec{k}, b, \sigma}(\vec{x}) . \tag{A.28}$$

Damit hat man die Valenzelektronen eines Kristalls inklusive ihrer Hartreewechselwirkung beschrieben. Der Hamiltonoperator des Systems kann nun geschrieben werden als

$$\hat{H} = \hat{H}_{0} + (\hat{h}_{int} - \hat{h}_{int}^{Hartree}) \tag{A.29}$$

$$\hat{h}_{int} - \hat{h}_{int}^{Hartree} = \sum_{\sigma,\sigma'} \sum_{\substack{\vec{r}_{i},\vec{r}_{j},\vec{r}_{k},\vec{r}_{l} \\ b_{1},b_{2},b_{3},b_{4}}} \langle (\vec{r}_{i},b_{1},\sigma); (\vec{r}_{j},b_{2},\sigma') | \hat{h}_{int}^{sp} | (\vec{r}_{k},b_{3},\sigma'); (\vec{r}_{l},b_{4},\sigma) \rangle \cdot \left\{ \hat{c}_{i,b_{1},\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j,b_{2},\sigma'}^{\dagger} \hat{c}_{k,b_{3},\sigma'} \hat{c}_{l,b_{4},\sigma} - \right.$$

$$- \left\langle \hat{c}_{i,b_{1},\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{l,b_{4},\sigma} \right\rangle \hat{c}_{j,b_{2},\sigma'}^{\dagger} \hat{c}_{k,b_{3},\sigma'} -$$

$$- \hat{c}_{i,b_{1},\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{l,b_{4},\sigma} \left\langle \hat{c}_{j,b_{2},\sigma'}^{\dagger} \hat{c}_{k,b_{3},\sigma'} \right\rangle +$$

$$+ \left\langle \hat{c}_{i,b_{1},\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{l,b_{4},\sigma} \right\rangle \left\langle \hat{c}_{j,b_{2},\sigma'}^{\dagger} \hat{c}_{k,b_{3},\sigma'} \right\rangle \right\} . \tag{A.30}$$

Um zu dem Hamiltonoperator aus Gl. (5.2) oder Gl. (5.20) zu gelangen, müssen noch einige Näherungen eingeführt werden. Zunächst beschränkt man sich nur auf einen Bandindex b, der die Elektronen in der Nähe der Fermienergie

beschreiben soll. Dazu ist es erforderlich, daß der Schwerpunkt der anderen vollen und leeren Bänder weit von der Fermienergie entfernt ist,

$$\{b_1, b_2 \dots b_n\} \to b \ . \tag{A.31}$$

Dann beschränkt man sich in der Summe des Einelektronenterms auf Beiträge nächster Nachbarn (tight binding Modell). Dies ist gerechtfertigt, da die Wannierfunktionen nur eine geringe Ausdehnung haben $(\phi_{\vec{r}_i,b,\sigma}(\vec{x}) \approx \text{für } |\vec{r}_i - \vec{x}| \gg a_0$ mit der Gitterkonstante a_0). Deshalb ist ihre Überlappung auch gering, siehe Gl. (5.9). Außerdem soll sich, wie im SSH-Modell beschrieben, eine Gleichgewichtsauslenkung der Atome eingestellt haben. Das führt zu einem um Δ alternierenden Matrixelement t,

$$t(\vec{r_i} - \vec{r_j}, b) \to t \pm \frac{\Delta}{2}$$
 (A.32)

Bei den Wechselwirkungstermen werden schließlich nur solche berücksichtigt, bei denen die Ortsindex für jedes Elektron gleich ist. Es werden also nur Einzentrenund Zweizentrenintegrale berücksichtigt,

$$\left\langle (\vec{r_i}, b_1, \sigma); (\vec{r_j}, b_2, \sigma') \middle| \hat{h}_{int} \middle| (\vec{r_k}, b_3, \sigma); (\vec{r_l}, b_4, \sigma') \right\rangle \to \left\{ \begin{array}{c} U \\ V_{l,m} \end{array} \right. \tag{A.33}$$

Dabei kann der Unterschied zwischen l und m in $V_{l,m}$ nur eins betragen wie in Gl. (5.2) oder alle Werte wie in Gl. (5.20).

Wenn man weiterhin annimmt, daß die Erwartungswerte für ein System bestimmt werden, das invariant unter Spinrotation und Translation ist, so gilt

$$\left\langle \hat{c}_{r,\sigma}^{\dagger}\hat{c}_{r,\sigma}\right\rangle = n/2$$
 (A.34)

Dabei ist die Dichte n = N/L = 1 für ein System mit einem Teilchen pro Gitterplatz (halbe Bandfüllung), wie es in dieser Arbeit verwendet worden ist.

Daraus folgt der Hamiltonoperator des erweiterten Peierls-Hubbard Modells bei halber Bandfüllung

$$\hat{H}' = \hat{H}'_{0} + \hat{H}'_{ee} ,$$

$$\hat{H}'_{0} = -\sum_{l,\sigma} \left(t - (-1)^{l} \frac{\Delta}{2} \right) \left(\hat{c}^{\dagger}_{l+1,\sigma} \hat{c}_{l,\sigma} + \hat{c}^{\dagger}_{l,\sigma} \hat{c}_{l+1,\sigma} \right) ,$$

$$\hat{H}'_{ee} = U \sum_{l} \left(\hat{n}_{l,\uparrow} - \frac{1}{2} \right) \left(\hat{n}_{l,\downarrow} - \frac{1}{2} \right) +$$

$$+ \sum_{l < l'} V_{l,l'} \left(\hat{n}_{l} - 1 \right) \left(\hat{n}_{l'} - 1 \right) .$$
(A.35)

In dieser Arbeit werden in Gl. (A.35) aber nur endlich viele Basisfunktionen und offene Randbedingungen verwendet, so daß die Translationssymmetrie nicht gewahrt bleibt. Trotzdem sind bei den DMRG Rechnungen Symmetrien des Modells ausgenutzt worden, auf die im weiteren eingegangen wird.

73

A.2.2 Symmetrien

Es ist schon gesagt worden, daß das Modell invariant gegen Spinrotation sei, das heißt, daß es, so wie es in Gl. (A.35) aufgeführt ist, Spin-SU(2) Symmetrie hat:

$$\left[\hat{H}, \hat{S}^2\right] = \left[\hat{H}, \hat{S}_z\right] = 0 , \qquad (A.36)$$

$$\hat{S}_z = \frac{1}{2} \sum_{l} (\hat{n}_{l,\uparrow} - \hat{n}_{l,\downarrow}) , \qquad (A.37)$$

$$\hat{S}^{+} = \sum_{l} \hat{c}_{l,\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{l,\downarrow} = \left(\hat{S}^{-}\right)^{\dagger} , \qquad (A.38)$$

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} \left(\hat{S}^+ + \hat{S}^- \right) , \qquad (A.39)$$

$$\hat{S}_y = \frac{1}{2i} \left(\hat{S}^+ - \hat{S}^- \right) , \qquad (A.40)$$

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \,. \tag{A.41}$$

Zusätzlich ist die Teilchen-Loch Symmetrie, oder Ladungs-SU(2) Symmetrie vorhanden, wenn, wie in unserem Fall, die Matrixelemente t und $V_{l,l'}$ symmetrisch sind:

$$\left[\hat{H}, \hat{C}^2\right] = \left[\hat{H}, \hat{C}_z\right] = 0, \qquad (A.42)$$

$$\hat{C}_z = \sum_{l} (\hat{n}_{l,\uparrow} + \hat{n}_{l,\downarrow} - 1) , \qquad (A.43)$$

$$\hat{C}^{+} = \sum_{l} (-1)^{l} \hat{c}_{l,\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{l,\downarrow}^{\dagger} = \left(\hat{C}^{-}\right)^{\dagger} , \qquad (A.44)$$

$$\hat{C}_x = \frac{1}{2} \left(\hat{C}^+ + \hat{C}^- \right) , \qquad (A.45)$$

$$\hat{C}_y = \frac{1}{2i} \left(\hat{C}^+ - \hat{C}^- \right) , \qquad (A.46)$$

$$\hat{C}^2 = \hat{C}_x^2 + \hat{C}_y^2 + \hat{C}_z^2 . \tag{A.47}$$

Die Operatoren \hat{C}_z , \hat{C}^+ und \hat{C}^- haben analog zu den bekannteren Spinoperatoren die Bedeutung, daß \hat{C}_z die Abweichung von der Halbbesetzung beschreibt, (Gl. (A.43) und \hat{C}^+ , \hat{C}^- eine Doppelbesetzung auf einem Gitterplatz erzeugen oder vernichten.

Insgesamt ergibt sich die SO(4) Symmetrie für \hat{H} , die nur ganzzahlige Eigenwerte für \hat{S}^2 , \hat{S}_z , \hat{C}^2 und \hat{C}_z zuläßt, falls die Teilchenzahl gerade ist. Für ungerade Teilchenzahl sind diese Eigenwerte halbzahlig. Das hat zur Folge, daß der Grundzustand für ein System mit der Teilchenzahl N=L-1 und N=L+1 zum selben Eigenwert C=1/2 von \hat{C}^2 gehört. Da dieser Operator mit dem Hamiltonoperator kommutiert, müssen ihre Energieeigenwerte gleich sein. Dies ist bei der

Berechnung der Einteilchenlücke ausgenutzt worden. Denn es reicht aus, dafür einen der beiden Grundzustände zu bestimmen.

Schließlich sind noch die Operatoren \hat{P}_{eh} für die Ladungskonjugationssymmetrie und \hat{P}_{sf} für die Spinflipsymmetrie zu nennen. Beide Operatoren bilden eindimensionale Untergruppen der erwähnten SU(2)-Symmetrien mit den Erzeugern \hat{C}_z beziehungsweise \hat{S}_z . \hat{P}_{sf} invertiert alle Spins

$$\hat{P}_{\rm sf}: \left\{ \hat{c}_{l,\sigma} \to \hat{c}_{l,\overline{\sigma}}; \ \hat{c}_{l,\sigma}^{\dagger} \to \hat{c}_{l,\overline{\sigma}}^{\dagger} \right\} , \tag{A.48}$$

und \hat{P}_{eh} vertauscht alle Doppelbesetzungen und Leerplätze

$$\hat{P}_{\text{eh}}: \left\{ \hat{c}_{l,\sigma}^{\dagger} \to (-1)^{l} \hat{c}_{l,\sigma}; \; \hat{c}_{l,\sigma} \to (-1)^{l} \hat{c}_{l,\sigma}^{\dagger} \right\}$$
 (A.49)

Die Teilchen-Loch Transformation $\hat{P}_{\rm eh}$ läßt die Hamiltonoperatoren $\hat{H}_{\rm EPH}$ und $\hat{H}_{\rm Abe}$ invariant:

$$\hat{H}_{\text{EPH}} \mapsto \hat{H}_{\text{EPH}} \quad ; \quad \hat{H}_{\text{Abe}} \mapsto \hat{H}_{\text{Abe}} . \tag{A.50}$$

Der Operator für die Teilchenzahl hingegen transformiert sich gemäß

$$\hat{N} = \sum_{l,\sigma} \hat{n}_{l,\sigma} \mapsto \sum_{l,\sigma} (1 - \hat{n}_{l,\sigma}) = 2L - \hat{N} , \qquad (A.51)$$

das heißt, ein System mit N Teilchen wird in dasjenige mit 2L-N Teilchen abgebildet.

Damit kann man zeigen, daß das chemische Potential $\mu(T)=0$ die halbe Bandfüllung für alle Temperaturen garantiert. In einer großkanonischen Beschreibung bestimmt nämlich das chemische Potential $\mu(T)$ die mittlere Teilchenzahl $(\beta=1/k_{\rm B}T)$,

$$\langle \hat{N} \rangle (\mu, T) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \operatorname{Tr} \left[\exp \left(-\beta (\hat{H} - \mu \hat{N}) \right) \right] .$$
 (A.52)

Durch Anwendung der Teilchen-Loch Transformation (A.49) erhält man

$$\langle \hat{N} \rangle (\mu, T) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \operatorname{Tr} \left[\exp \left(-\beta \left(\hat{H} + \mu \hat{N} - 2\mu L \right) \right) \right]$$

$$= 2L - \langle \hat{N} \rangle (-\mu, T) . \tag{A.53}$$

Daher gilt für die Hamiltonoperatoren $\hat{H}_{ ext{EPH}}$ und $\hat{H}_{ ext{Abe}}$

$$\langle \hat{N} \rangle (\mu = 0, T) = L , \qquad (A.54)$$

das heißt, das chemische Potential $\mu(T)=0$ garantiert die halbe Bandfüllung für alle Temperaturen.

Die Eigenfunktionen von \hat{H}_{EPH} oder \hat{H}_{Abe} sind entweder symmetrisch oder antisymmetrisch zu \hat{P}_{eh} und \hat{P}_{sf} . Das bedeutet, daß ihr Erwartungswert mit den Eigenfunktionen $p_{eh,sf}^s = \pm 1$ ist. Der optisch zugängliche angeregte Zustand hat in jedem Fall einen anderen Eigenwert für P_{eh} als der Grundzustand. Der Eigenwert P_{sf} bleibt hingegen gleich (Spinauswahlregel).

Kennt man die Eigenwerte von $\hat{P}_{\rm eh}$ und $\hat{P}_{\rm sf}$ im Grundzustand $P_{\rm eh}^0$ und $P_{\rm sf}^0$, kann man das zur Berechnung des angeregten Zustands benutzen. Dazu ersetzt man

$$\hat{H} \rightarrow \hat{H} - g_{\rm eh}\hat{P}_{eh} - g_{\rm sf}\hat{P}_{\rm sf}$$
 (A.55)

Die Werte $g_{\rm eh}$ und $g_{\rm sf}$ können im DMRG Programm eingestellt werden. Will man nun den ersten optisch angeregten Zustand zum Grundzustand machen, so erhält $g_{\rm eh}$ das zu $P_{\rm eh}^0$ inverse Vorzeichen und einen Betrag, der der Größenordnung der Anregungsenergie entspricht. Das Vorzeichen von $g_{\rm sf}$ bleibt dabei gleich dem von $P_{\rm sf}^0$ und der Betrag von $g_{\rm sf}$ entspricht dem von $g_{\rm eh}$. Durch diese Ersetzung wird der erste angeregte Zustand künstlich abgesenkt und der Grundzustand künstlich angehoben, so daß sie ihre Rollen in der Grundzustandssuche vertauschen.

A.3 Details zur DMRG

In diesem Abschnitt soll veranschaulicht werden, warum die DMRG eine numerisch exakte Methode ist, warum sie für lineare Systeme nur wenig Rechenzeit benötigt, und wie die Transformationen in Gl. (5.2) zustande kommen.

Die Dichtematrix Renormierungsgruppe (DMRG) stellt einen Algorithmus dar, mit dem aus einem exponentiell großen Hilbertraum \mathcal{H} derjenige Unterraum \mathcal{H}_u ausgewählt wird, der für einen Zielzustand (meist der Grundzustand) der wichtigste ist. Die Wellenfunktion, die Energie und andere Erwartungswerte können dann in diesem Unterraum beschrieben werden.

Die Bestimmung, welche Teile des Hilbertraums "wichtig" für den Zielzustand $|\psi\rangle$ sind, erfolgt über die reduzierte Dichtematrix. [58] Ein endliches System wird dazu in zwei Bereiche aufgeteilt: das System, in dem sich die Zustände $|i\rangle$ befinden und die Umgebung, in der sich die Zustände $|j\rangle$ befinden. Eine Wellenfunktion des gesamten Systems ist dann durch

$$|\psi\rangle = \sum_{i,j} \psi_{i,j} |i\rangle |j\rangle$$
 (A.56)

gegeben.

Es kann nun gezeigt werden, daß die Zustände $|u^{\alpha}\rangle$ in

$$|\overline{\psi}\rangle = \sum_{\alpha,j} a_{\alpha,j} |u^{\alpha}\rangle |j\rangle ,$$
 (A.57)

die die Größe

$$\mathbf{S} = \left| |\psi\rangle - |\overline{\psi}\rangle \right|^2 \tag{A.58}$$

minimieren, gerade die Eigenfunktionen $|u^{\alpha}\rangle$ der reduzierten Dichtematrix $\rho_{i,i'}$ mit den Eigenwerten ω_{α} sind,

$$\rho_{i,i'} = \sum_{j} \psi_{i,j}^* \psi_{i,j} ,$$
 (A.59)

$$|u^{\alpha}\rangle = \sum_{i} u_{i}^{\alpha} |i\rangle , \qquad (A.60)$$

$$\sum_{i} \rho_{i,i'} u_{i'}^{\alpha} = \omega_{\alpha} u_{i}^{\alpha} . \tag{A.61}$$

Da die Spur der Dichtematrix $\text{Tr}\rho = 1$ normiert ist, gilt für die Eigenwerte

$$\sum_{\alpha} \omega_{\alpha} = 1 \ . \tag{A.62}$$

Sie geben also eine Wahrscheinlichkeit wieder. Wenn nun Zustände $|u^{\alpha}\rangle$ vernachlässigt werden, für die $\omega_{\alpha} = 0$ ist, so wird die Größe $\mathbf{S} = 0$, und auch Erwartungswerte ändern sich nicht.

Damit kann eine neue, kleinere Basis für das System konstruiert werden, indem man die alte Basis $|i\rangle$ auf m Zustände $|u^{\alpha}\rangle$ mit den größten Eigenwerten ω_{α} projiziert. Der Fehler, der dabei gemacht wird, ist das vernachlässigte Gewicht P_m der ω_{α}

$$P_m = 1 - \sum_{\alpha}^{m} \omega_{\alpha} = \frac{\mathbf{S}}{2} . \tag{A.63}$$

Je mehr Basiszustände benutzt werden, desto kleiner wird dieser Fehler. Aus einer Extrapolation der Fehler für größer werdende m kann der Fehler der Rechnung kontrolliert erhalten werden. Daher spricht man bei der DMRG von einer numerisch exakten Methode.

Mit diesem Wissen kann ein Algorithmus zur Bestimmung eines Zielzustands aufgestellt werden. Die eindimensionalen, endlichen Systeme mit offenen Randbedingungen, die in dieser Arbeit untersucht werden, werden dazu aufgeteilt. Der linke Block mit den Zuständen $|\alpha_l\rangle$ repräsentiert die Zustände vom Gitterplatz 1 bis l, dann der Gitterplatz l+1 mit seinen Zuständen $|s_{l+1}\rangle$, dann der Gitterplatz l+2 mit seinen Zuständen $|s_{l+2}\rangle$ und schließlich der rechte Block mit den Zuständen $|\beta_{l+3}\rangle$ (siehe auch Gl. (5.2)).

1. Der Algorithmus startet an einem Ende des Systems, zum Beispiel dem rechten Ende. Der Hilbertraum des rechten Blocks hat eine Größe, die noch exakt diagonalisiert werden kann. Durch einen Aufwärmschritt, der zum Beispiel einem DMRG-Algorithmus für unendliche Systeme folgt, sind schon für jeden Platz l die Hamiltonoperatoren der linken Blöcke \overline{H}_l^L abgespeichert. Sie stellen einen initial guess, einen Anfangspunkt für die Rechnung, dar.

- 2. Dann wird der Hamiltonoperator an diesem Platz diagonalisiert. Der numerische Fehler für diesen Schritt und die anderen Diagonalisierungen sollte kleiner sein, als der DMRG Fehler aus Gl. (A.63). Man erhält den Grundzustand.
- 3. Damit kann die reduzierte Dichtematrix (Gl. (A.61)) aufgebaut und diagonalisiert werden.
- 4. Aus den m Zuständen mit den größten Eigenwerten werden die Transformationsmatrizen $B^{l+2}[s_{l+2}]$ aus den Koeffizienten u_i^{α} aufgebaut, die aus den Basisfunktionen $|s_{l+2}\rangle \otimes |\beta_{l+3}\rangle$ die neue Basis $|\beta_{l+2}\rangle$ konstruiert.

$$|\beta_{l+2}\rangle = \sum_{s_{l+2}, s_{l+3}} B^{l+2}[s_{l+2}] |s_{l+2}\rangle \otimes |\beta_{l+3}\rangle .$$
 (A.64)

In ihr wird der Hamiltonoperator \overline{H}_{l+2}^R für den nächsten Schritt ausgedrückt und abgespeichert.

- 5. Der Gitterplatz $l \to l-1$, an dem das System geteilt wird rückt nun einen Platz weiter nach links. Mit dem neuen Teil des Hamiltonoperator \overline{H}_{l+2}^R und dem abgespeicherten Teil \overline{H}_{l+2}^L werden die Schritte 1 bis 4 wiederholt, bis man am linken Rand angelangt ist. Das System im Sinne der reduzierten Dichtematrix ist also der rechte Block, die Umgebung der linke.
- 6. Nun läuft der Algorithmus in die andere Richtung. Jetzt werden in jedem Schritt die linken Blöcke verbessert unter Verwendung der abgespeicherten rechten Blöcke aus dem vorigen Durchlauf. System und Umgebung vertauschen sozusagen ihre Rolle. Das geht so lange hin und her, bis ein Energiekonvergenzkriterium erreicht ist.

Der entscheidende Schritt ist der vierte, in dem die Projektion und Transformation auf die neue Basis stattfindet. Da immer nur Projektionen von einem Unterraum zum nächsten vorgenommen werden, ist das Verfahren variationell. Es ergibt aber, im Gegensatz zum herkömmlichen Variationsverfahren, Wellenfunktionen, die auch nah an der exakten Wellenfunktion liegen (vgl. Gl. (A.58).

Aus dem Algorithmus kann auch abgeschätzt werden, wie groß sein numerische Aufwand ist, und wieviel Zeit man theoretisch dafür benötigt. Wenn für jeden Gitterplatz die Dimension des Hilbertraums $d(\mathcal{H}_l) = n$ ist, wird in einem Unterraum der Dimension $d(\mathcal{H}_u) \propto (nm)^2$ gearbeitet, da Symmetrien eventuell diese Anzahl noch beeinflussen kann. Die Speichereinheiten, die für jede Matrix abgespeichert werden müssen, haben eine Größe $SP \propto (nm)^2$. Der aufwendigste Prozessorschritt ist im DMRG Algorithmus die Aufstellung der Dichtematrix und der neuen Blöcke. Dazu kommt noch die Diagonalisierung in den Unterräumen, die zum Beispiel mit der Davidson-Methode erfolgen kann. [73] Die von diesen

Methode	$\mathrm{E}\;\left[\mathrm{a.u.}\right]\;^{a}$	ZPE^{b}	Punktgruppe	$\sum \Delta r_{ m C-C} $ [Å] c
MP2/6-31G*	-499.8413498	117.80	C_{2v}	_
AM1	0.0862897	121.55	C_{2v}	0.000
PM3	0.0778001	117.65	C_{2v}	0.029

^a E = Elektronische Energie (MP2), Bildungsenergie (AM1, PM3)

Tabelle A.1: Vergleich zwischen MP2, AM1, und PM3.

Schritten verwendete Rechenzeit ist $t \propto (nm)^3$. Für die Durchläufe wird aber nur $t \propto L^x$ verwendet. Die Rechenzeit für DMRG skaliert höchstens mit einem Potenzgesetz in der Systemgröße L, in unserem Fall hängt sie nur linear von L ab.

Zu erwähnen ist noch, daß alle Rechnungen auf Dec-alpha Workstations durchgeführt worden sind. Das Programm, das von mir nur in kleinen Teilen geändert worden ist, stammt von *Eric Jeckelmann*.

A.4 Details zu den semiempirischen Rechnungen

Um einen Vergleichswert für die verwendeten semiempirischen Methoden zu haben, ist die Grundzustandsstruktur des Oligomers mit zwei Phenylringen auf MP2/6-31G* [71, 74] Niveau ohne Symmetriezwänge optimiert worden. Diese optimierte Struktur ist durch die Diagonalisierung der Hesse-Matrix überprüft worden, so daß auch die Nullpunktschwingungsenergie erhalten werden konnte. Auch die Minima der semiempirischen Rechnungen sind so bestimmt worden.

Nach [53] muß zunächst eine Methode ausgewählt werden, die gute Ergebnisse für die geometrische Struktur liefert. Besonders die Bindungslängen sollten richtig wiedergegeben werden. Für das MeLPPP ergab das Austin-Model 1 (AM1) [75] eine völlige Übereinstimmung mit den MP2 Ergebnissen (vgl. $\sum |\Delta r_{\rm C-C}|$ in Tabelle A.1). Daher ist diese Methode für die Bestimmung der geometrischen Struktur verwandt worden, obwohl die PM3 Methode [76] die bessere Übereinstimmung in den Nullpunktschwingungsenergien aufweist. Im nächsten Schritt werden die angeregten Singulett-Zustände mit der INDO/S Methode [22] berechnet. Da dafür die zuvor erhaltenen Grundzustandsstrukturen verwendet werden, kann keine Relaxation im angeregten Zustand berücksichtigt werden, die aber bei MeLPPP ohnehin sehr gering ist (≈ 4 meV Stokes Verschiebung [50]).

Der aktive CI Raum enthielt für alle Oligomere die 22 höchsten besetzten MOs und die 22 niedrigsten virtuellen MOs. Dies ist der größte aktive Raum, der im verwendeten Programm möglich gewesen ist. Außerdem ist es nicht möglich gewesen, Oligomere mit mehr als elf Phenylringen zu untersuchen. Für die klei-

^b ZPE = Nullpunktschwingungsenergie in [kcal · mol⁻¹]

 $[^]c\sum |\Delta r_{\rm C-C}|=$ Summe der Unterschiede in den C–C Bindungslängen im Vergleich zu der optimierten Struktur auf MP2-Niveau

neren Oligomere enthielt er auch MOs mit σ -Symmetrie. Die Parametrisierung von INDO/S erlaubt die Wiedergabe experimenteller Ergebnisse, wenn 40-50 Konfigurationsfunktionen im CI benutzt werden. [22] Daher sollten die Ergebnisse größenkonsistent sein. Dies gilt nicht für unvollständige CI Entwicklungen, die auf einer Hartree-Fock Wellenfunktion aufbauen.

Die erhaltenen Anregungsenergien und Oszillatorstärken ergeben ein Strichspektrum. Daran werden Gaußfunktionen angepaßt, um ein realistischeres Bild des Spektrums zu erhalten (vgl. Abb. (3.3)). Dadurch werden zum Teil Übergänge mit kleinerer Oszillatorstärke überdeckt, die nah an einem dominanten Übergang liegen. Dies ist vor allem der Fall im hochenergetischen Teil des Spektrums. Dort liegen, je nach Größe des aktiven Raums mehrere Übergänge neben dem dominanten $S_F \leftarrow S_0$ -Übergang, die aber in dieser Arbeit nicht besprochen worden sind

Ansonsten entspricht im Spektrum jede Linie auch einem Übergang, bis auf den $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang für das n=2 Oligomer und den $S_m \leftarrow S_0$ Übergang für das n=7 Oligomer. Dort liegen jeweils zwei fast identische Zustände nebeneinander, von denen nur einer analysiert wird.

Die AM1, PM3 und MP2 Rechnungen sind auf einem IBM/2 Computer mit dem GAUSSIAN94 (Rev.D4) [77] Programmpacket durchgeführt worden. Die IN-DO/S Rechnungen auf einem PentiumIII PC mit dem Programmpacket CA-CHE3.1. [78]

A.5 Geometrische Strukturen

Tabelle A.2: Optimierte Grundzustandsstruktur des MeLPPP-Oligomers mit zwei Phenylringen, MP2/6–31G* Niveau. Die Werte für X, Y und Z geben einen Punkt in einem kartesischen Koordinatensystem mit der Einheitslänge 1 Å an.

Nummer	Atom	X	Y	${f Z}$
1	С	0.000000	0.733024	-0.449268
2	\mathbf{C}	0.000000	-0.733024	-0.449268
3	\mathbf{C}	0.000000	1.181185	0.887616
4	\mathbf{C}	0.000000	-1.646976	-1.507813
5	\mathbf{C}	0.000000	1.646976	-1.507813
6	\mathbf{C}	0.000000	-1.181185	0.887616
7	\mathbf{C}	0.000000	2.544706	1.175706
8	\mathbf{C}	0.000000	-3.012650	-1.213181
9	\mathbf{C}	0.000000	3.012650	-1.213181
10	\mathbf{C}	0.000000	-2.544706	1.175706
11	\mathbf{C}	0.000000	3.459159	0.116038
12	\mathbf{C}	0.000000	-3.459159	0.116038
13	\mathbf{C}	0.000000	0.000000	1.831427
14	${ m H}$	0.881660	0.000000	2.486742
15	${ m H}$	0.000000	2.899203	2.205506
16	${ m H}$	0.000000	-3.738625	-2.023370
17	${ m H}$	0.000000	3.738625	-2.023370
18	${ m H}$	0.000000	-2.899203	2.205506
19	${ m H}$	0.000000	4.526776	0.324736
20	${ m H}$	0.000000	-4.526776	0.324736
21	${ m H}$	0.000000	1.307975	-2.542482
22	${ m H}$	0.000000	-1.307975	-2.542482
23	Η	-0.881660	0.000000	2.486742

Tabelle A.3: Optimierte Grundzustandsstruktur des MeLPPP-Oligomers mit zwei Phenylringen, AM1 Niveau. Die Werte für X, Y und Z geben einen Punkt in einem kartesischen Koordinatensystem mit der Einheitslänge 1 Å an.

${\rm Nummer}$	Atom	X	Y	${f Z}$
1	С	0.000000	0.000000	0.000000
2	\mathbf{C}	0.000000	0.000000	1.461000
3	\mathbf{C}	1.356000	0.000000	-0.449000
4	\mathbf{C}	-1.042000	0.000000	-0.913000
5	\mathbf{C}	-1.042000	0.000000	2.374000
6	\mathbf{C}	1.356000	0.000000	1.910000
7	\mathbf{C}	1.648000	0.000000	-1.800000
8	\mathbf{C}	-0.736000	0.000000	-2.281000
9	\mathbf{C}	2.290000	0.000000	0.731000
10	\mathbf{H}	-2.088000	0.000000	-0.575000
11	\mathbf{C}	-0.736000	0.000000	3.742000
12	\mathbf{C}	1.648000	0.000000	3.261000

Tabelle A.3: Optimierte Grundzustandsstruktur des MeLPPP-Oligomers mit zwei Phenylringen, AM1 Niveau. Die Werte für X,Y und Z geben einen Punkt in einem kartesischen Koordinatensystem mit der Einheitslänge 1~Å an.

Nummer	Atom	X	Y	${f Z}$
13	С	0.586000	0.000000	-2.717000
14	\mathbf{H}	2.944000	-0.909000	0.731000
15	\mathbf{H}	2.687000	0.000000	-2.155000
16	\mathbf{H}	-1.554000	0.000000	-3.016000
17	\mathbf{H}	-2.088000	0.000000	2.036000
18	\mathbf{H}	2.944000	0.909000	0.731000
19	\mathbf{C}	0.586000	0.000000	4.178000
20	\mathbf{H}	-1.554000	0.000000	4.477000
21	${ m H}$	2.687000	0.000000	3.616000
22	H	0.806000	0.000000	-3.795000
23	H	0.806000	0.000000	5.256000

Tabelle A.4: Optimierte Grundzustandsstruktur des MeLPPP-Oligomers mit drei Phenylringen, AM1 Niveau. Die Werte für X, Y und Z geben einen Punkt in einem kartesischen Koordinatensystem mit der Einheitslänge 1 Å an.

Nummer	Atom	X	Y	${f Z}$
1	С	0.000000	0.000000	0.000000
2	\mathbf{C}	0.000000	0.000000	1.426000
3	\mathbf{C}	1.190000	0.000000	-0.723000
4	\mathbf{C}	-1.387000	0.000000	-0.460000
5	\mathbf{C}	-2.240000	0.000000	0.686000
6	\mathbf{C}	-1.925000	0.000000	-1.736000
7	\mathbf{C}	-1.413000	0.000000	1.942000
8	${ m H}$	1.187000	0.000000	-1.822000
9	\mathbf{C}	2.376000	0.000000	-0.002000
10	\mathbf{C}	1.186000	0.000000	2.148000
11	${ m H}$	-1.276000	0.000000	-2.623000
12	\mathbf{C}	2.376000	0.000000	1.425000
13	\mathbf{C}	-3.614000	0.000000	0.537000
14	${ m H}$	-1.618000	0.909000	2.563000
15	${ m H}$	-1.618000	-0.909000	2.563000
16	\mathbf{C}	3.789000	0.000000	-0.518000
17	${ m H}$	1.189000	0.000000	3.246000
18	\mathbf{C}	-3.320000	0.000000	-1.876000
19	\mathbf{C}	3.763000	0.000000	1.885000
20	\mathbf{C}	4.616000	0.000000	0.738000
21	\mathbf{C}	-4.150000	0.000000	-0.759000
22	${ m H}$	-4.279000	0.000000	1.412000
23	${ m H}$	-3.760000	0.000000	-2.884000
24	${ m H}$	3.994000	0.909000	-1.139000
25	${ m H}$	3.994000	-0.909000	-1.139000
26	\mathbf{C}	4.301000	0.000000	3.161000
27	C	5.990000	0.000000	0.887000

Tabelle A.4: Optimierte Grundzustandsstruktur des MeLPPP-Oligomers mit drei Phenylringen, AM1 Niveau. Die Werte für X, Y und Z geben einen Punkt in einem kartesischen Koordinatensystem mit der Einheitslänge 1 Å an.

Nummer	Atom	X	Y	\mathbf{Z}
28	Η	-5.242000	0.000000	-0.890000
29	${ m H}$	3.652000	0.000000	4.047000
30	\mathbf{C}	6.526000	0.000000	2.184000
31	${ m H}$	6.655000	0.000000	0.013000
32	\mathbf{C}	5.696000	0.000000	3.301000
33	${ m H}$	6.136000	0.000000	4.309000
34	\mathbf{H}	7.618000	0.000000	2.314000

Tabelle A.5: Optimierte Grundzustandsstruktur des MeLPPP-Oligomers mit vier Phenylringen, AM1 Niveau. Die Werte für X, Y und Z geben einen Punkt in einem kartesischen Koordinatensystem mit der Einheitslänge 1 Å an.

Nummer	Atom	X	Y	${f z}$
1	С	0.000000	0.000000	0.000000
2	\mathbf{C}	0.000000	0.000000	1.403000
3	\mathbf{C}	1.194000	0.000000	-0.715000
4	${ m H}$	-0.959000	0.000000	-0.538000
5	\mathbf{C}	2.430000	0.000000	-0.052000
6	\mathbf{C}	1.212000	0.000000	2.066000
7	${ m H}$	-0.949000	0.000000	1.957000
8	${ m H}$	1.173000	0.000000	-1.815000
9	\mathbf{C}	2.439000	0.000000	1.333000
10	\mathbf{C}	1.496000	0.000000	3.542000
11	${ m H}$	3.369000	0.000000	-0.623000
12	\mathbf{C}	2.999000	0.000000	3.606000
13	\mathbf{C}	3.545000	0.000000	2.288000
14	${ m H}$	1.069000	0.909000	4.038000
15	${ m H}$	1.069000	-0.909000	4.038000
16	\mathbf{C}	4.921000	0.000000	2.075000
17	\mathbf{C}	3.819000	0.000000	4.726000
18	\mathbf{C}	5.741000	0.000000	3.195000
19	\mathbf{C}	5.196000	0.000000	4.513000
20	${ m H}$	5.338000	0.000000	1.058000
21	${ m H}$	3.402000	0.000000	5.742000
22	\mathbf{C}	7.243000	0.000000	3.260000
23	\mathbf{C}	6.301000	0.000000	5.468000
24	\mathbf{C}	7.526000	0.000000	4.738000
25	\mathbf{C}	6.289000	0.000000	6.861000
26	${ m H}$	7.671000	0.909000	2.765000
27	\mathbf{H}	7.671000	-0.909000	2.765000
28	\mathbf{C}	8.753000	0.000000	5.386000
29	\mathbf{C}	7.517000	0.000000	7.509000
3 0	${ m H}$	5.344000	0.000000	7.421000
31	\mathbf{C}	8.742000	0.000000	6.779000

Tabelle A.5: Optimierte Grundzustandsstruktur des MeLPPP-Oligomers mit vier Phenylringen, AM1 Niveau. Die Werte für X, Y und Z geben einen Punkt in einem kartesischen Koordinatensystem mit der Einheitslänge 1~Å an.

Nummer	Atom	X	Y	Z
32	С	7.797000	0.000000	8.987000
33	${ m H}$	9.698000	0.000000	4.826000
34	\mathbf{C}	9.847000	0.000000	7.734000
35	\mathbf{C}	9.300000	0.000000	9.054000
36	${ m H}$	7.369000	-0.909000	9.482000
37	${ m H}$	7.369000	0.909000	9.482000
38	\mathbf{C}	10.131000	0.000000	10.158000
39	\mathbf{C}	11.219000	0.000000	7.543000
40	\mathbf{C}	12.053000	0.000000	8.669000
41	\mathbf{C}	11.519000	0.000000	9.954000
42	${ m H}$	11.647000	0.000000	6.531000
43	${ m H}$	9.721000	0.000000	11.177000
44	${ m H}$	13.145000	0.000000	8.530000
45	Η	12.191000	0.000000	10.825000

Tabelle A.6: Optimierte Grundzustandsstruktur des MeLPPP-Oligomers mit fünf Phenylringen, AM1 Niveau. Die Werte für X, Y und Z geben einen Punkt in einem kartesischen Koordinatensystem mit der Einheitslänge 1 Å an.

Nummer	Atom	X	Y	${f Z}$
1	С	0.000000	0.000000	0.000000
2	\mathbf{C}	0.000000	0.000000	1.426000
3	\mathbf{C}	1.191000	0.000000	-0.723000
4	\mathbf{C}	-1.386000	0.000000	-0.460000
5	\mathbf{C}	-2.239000	0.000000	0.683000
6	\mathbf{C}	-1.908000	0.000000	-1.752000
7	\mathbf{C}	-1.414000	0.000000	1.940000
8	Η	1.187000	0.000000	-1.821000
9	\mathbf{C}	2.376000	0.000000	-0.001000
10	\mathbf{C}	1.185000	0.000000	2.149000
11	\mathbf{H}	-1.249000	0.000000	-2.630000
12	\mathbf{C}	2.376000	0.000000	1.426000
13	\mathbf{C}	-3.621000	0.000000	0.553000
14	Η	-1.620000	0.909000	2.561000
15	H	-1.620000	-0.909000	2.561000
16	\mathbf{C}	3.790000	0.000000	-0.515000
17	\mathbf{H}	1.188000	0.000000	3.247000
18	\mathbf{C}	-3.290000	0.000000	-1.882000
19	\mathbf{C}	3.762000	0.000000	1.886000
20	\mathbf{C}	4.615000	0.000000	0.743000
21	\mathbf{C}	-4.143000	0.000000	-0.739000
22	\mathbf{H}	-4.281000	0.000000	1.431000
23	\mathbf{C}	-4.114000	0.000000	-3.141000
24	Η	3.996000	0.909000	-1.135000

Tabelle A.6: Optimierte Grundzustandsstruktur des MeLPPP-Oligomers mit fünf Phenylringen, AM1 Niveau. Die Werte für X,Y und Z geben einen Punkt in einem kartesischen Koordinatensystem mit der Einheitslänge 1~Å an.

Nummer	Atom	X	Y	Z
25	Η	3.996000	-0.909000	-1.135000
26	\mathbf{C}	4.284000	0.000000	3.177000
27	\mathbf{C}	5.997000	0.000000	0.873000
28	\mathbf{C}	-5.529000	0.000000	-1.199000
29	\mathbf{C}	-5.528000	0.000000	-2.628000
30	${ m H}$	-3.907000	-0.909000	-3.761000
31	${ m H}$	-3.907000	0.909000	-3.761000
32	${ m H}$	3.624000	0.000000	4.056000
33	\mathbf{C}	6.519000	0.000000	2.164000
34	${ m H}$	6.657000	0.000000	-0.006000
35	\mathbf{C}	5.666000	0.000000	3.307000
36	\mathbf{C}	-6.718000	0.000000	-3.330000
37	\mathbf{C}	-6.724000	0.000000	-0.498000
38	\mathbf{C}	6.490000	0.000000	4.566000
39	\mathbf{C}	-7.925000	0.000000	-1.220000
40	\mathbf{C}	-7.923000	0.000000	-2.612000
41	\mathbf{C}	7.905000	0.000000	2.625000
42	${ m H}$	-6.733000	0.000000	0.601000
43	${ m H}$	-6.728000	0.000000	-4.429000
44	\mathbf{C}	7.904000	0.000000	4.054000
45	\mathbf{C}	9.100000	0.000000	1.924000
46	${ m H}$	-8.881000	0.000000	-0.675000
47	${ m H}$	-8.877000	0.000000	-3.160000
48	${ m H}$	6.283000	0.909000	5.186000
49	${ m H}$	6.283000	-0.909000	5.186000
50	\mathbf{C}	9.094000	0.000000	4.756000
51	\mathbf{C}	10.301000	0.000000	2.645000
52	${ m H}$	9.109000	0.000000	0.825000
53	\mathbf{C}	10.299000	0.000000	4.037000
54	\mathbf{H}	9.104000	0.000000	5.854000
55	\mathbf{H}	11.257000	0.000000	2.100000
56	H	11.253000	0.000000	4.586000

Tabelle A.7: Optimierte Grundzustandsstruktur des MeLPPP-Oligomers mit sieben Phenylringen, AM1 Niveau. Die Werte für X, Y und Z geben einen Punkt in einem kartesischen Koordinatensystem mit der Einheitslänge 1 Å an.

Nummer	Atom	X	Y	Z
1	С	0.000000	0.000000	0.000000
2	\mathbf{C}	0.000000	0.000000	1.426000
3	\mathbf{C}	1.191000	0.000000	-0.723000
4	\mathbf{C}	-1.386000	0.000000	-0.460000
5	\mathbf{C}	-2.239000	0.000000	0.683000
6	\mathbf{C}	-1.908000	0.000000	-1.752000

Tabelle A.7: Optimierte Grundzustandsstruktur des MeLPPP-Oligomers mit sieben Phenylringen, AM1 Niveau. Die Werte für X, Y und Z geben einen Punkt in einem kartesischen Koordinatensystem mit der Einheitslänge 1 Å an.

Nummer	Atom	X	Y	Z
7	С	-1.414000	0.000000	1.940000
8	H	1.187000	0.000000	-1.822000
9	C	2.376000	0.000000	-0.001000
10	C	1.186000	0.000000	2.148000
11	H	-1.249000	0.000000	-2.630000
12	С	2.376000	0.000000	1.425000
13	С	-3.621000	0.000000	0.553000
$\frac{14}{15}$	H H	-1.620000	0.909000 -0.909000	$\begin{array}{c} 2.561000 \\ 2.561000 \end{array}$
$\frac{15}{16}$	С	-1.620000 3.789000	0.000000	-0.517000
10 17	Н	1.189000	0.000000	$\frac{-0.317000}{3.247000}$
18	C	-3.290000	0.000000	-1.882000
19	C	3.762000	0.000000	1.885000
$\frac{13}{20}$	C	4.616000	0.000000	0.739000
$\frac{20}{21}$	$\tilde{\mathrm{C}}$	-4.143000	0.000000	-0.739000
$\frac{21}{22}$	H	-4.281000	0.000000	1.431000
$\frac{23}{23}$	C	-4.116000	0.000000	-3.139000
24	H	3.994000	0.909000	-1.138000
25	${ m H}$	3.994000	-0.909000	-1.138000
26	\mathbf{C}	4.301000	0.000000	3.162000
27	\mathbf{C}	5.990000	0.000000	0.888000
28	${ m H}$	-3.910000	0.909000	-3.760000
29	\mathbf{C}	-5.529000	0.000000	-2.625000
3 0	\mathbf{C}	-5.529000	0.000000	-1.199000
31	${ m H}$	-3.910000	-0.909000	-3.760000
32	${ m H}$	3.651000	0.000000	4.048000
33	\mathbf{C}	6.526000	0.000000	2.185000
34	H	6.655000	0.000000	0.014000
35	C	5.695000	0.000000	3.302000
36	С	-6.715000	0.000000	-3.347000
37	С	-6.720000	0.000000	-0.476000
38	H	6.135000	0.000000	4.310000
$\begin{array}{c} 39 \\ 40 \end{array}$	H C	7.618000 -7.905000	0.000000 0.000000	2.316000 -2.624000
$\frac{40}{41}$	C	-7.905000 -7.905000	0.000000	-1.198000
$\frac{41}{42}$	H	-6.718000	-0.001000	-4.446000
43	H	-6.717000	0.001000	0.623000
44	C	-9.291000	-0.001000	-3.084000
45	$\overset{\circ}{\mathrm{C}}$	-9.319000	0.000000	-0.684000
46	$\tilde{\mathrm{C}}$	-9.813000	-0.001000	-4.376000
47	Č	-10.144000	-0.001000	-1.941000
48	H	-9.525000	-0.909000	-0.063000
49	H	-9.525000	0.909000	-0.064000
50	\mathbf{C}	-11.195000	-0.001000	-4.506000
51	\mathbf{C}	-11.526000	-0.001000	-2.071000
52	Η	-9.154000	-0.001000	-5.254000

Tabelle A.7: Optimierte Grundzustandsstruktur des MeLPPP-Oligomers mit sieben Phenylringen, AM1 Niveau. Die Werte für X, Y und Z geben einen Punkt in einem kartesischen Koordinatensystem mit der Einheitslänge 1 $\mbox{\normalfont\AA}$ an.

Nummer	Atom	X	Y	${f Z}$
53	С	-12.021000	-0.001000	-5.763000
54	\mathbf{C}	-12.048000	-0.001000	-3.363000
55	\mathbf{H}	-12.186000	-0.001000	-1.193000
56	\mathbf{C}	-13.434000	-0.001000	-5.249000
57	\mathbf{C}	-13.434000	-0.001000	-3.823000
58	H	-11.815000	0.907000	-6.384000
59	\mathbf{H}	-11.815000	-0.910000	-6.384000
60	\mathbf{C}	-14.620000	-0.002000	-5.971000
61	\mathbf{C}	-14.625000	-0.001000	-3.100000
62	\mathbf{C}	-15.810000	-0.002000	-5.248000
63	\mathbf{C}	-15.810000	-0.001000	-3.822000
64	${ m H}$	-14.623000	-0.002000	-7.070000
65	\mathbf{H}	-14.622000	-0.001000	-2.002000
66	\mathbf{C}	-17.197000	-0.002000	-5.708000
67	\mathbf{C}	-17.224000	-0.001000	-3.306000
68	\mathbf{C}	-17.735000	-0.002000	-6.985000
69	\mathbf{C}	-18.050000	-0.002000	-4.562000
70	${ m H}$	-17.429000	0.907000	-2.686000
71	${ m H}$	-17.429000	-0.910000	-2.685000
72	\mathbf{C}	-19.130000	-0.002000	-7.125000
73	\mathbf{C}	-19.424000	-0.002000	-4.712000
74	\mathbf{H}	-17.085000	-0.002000	-7.871000
75	\mathbf{C}	-19.960000	-0.002000	-6.008000
76	\mathbf{H}	-20.089000	-0.002000	-3.837000
77	\mathbf{H}	-19.569000	-0.002000	-8.133000
78	H	-21.052000	-0.003000	-6.139000

Tabelle A.8: Optimierte Grundzustandsstruktur des MeLPPP-Oligomers mit neun Phenylringen, AM1 Niveau. Die Werte für X, Y und Z geben einen Punkt in einem kartesischen Koordinatensystem mit der Einheitslänge 1 Å an.

Nummer	Atom	X	Y	${f z}$
1	С	0.000000	0.000000	0.000000
2	\mathbf{C}	0.000000	0.000000	1.426000
3	\mathbf{C}	1.191000	0.000000	-0.723000
4	\mathbf{C}	-1.386000	0.000000	-0.460000
5	\mathbf{C}	-2.239000	0.000000	0.683000
6	\mathbf{C}	-1.908000	0.000000	-1.752000
7	\mathbf{C}	-1.414000	0.000000	1.940000
8	Η	1.187000	0.000000	-1.821000
9	\mathbf{C}	2.376000	0.000000	-0.001000
10	\mathbf{C}	1.185000	0.000000	2.149000
11	H	-1.249000	0.000000	-2.630000
12	\mathbf{C}	2.376000	0.000000	1.426000

Tabelle A.8: Optimierte Grundzustandsstruktur des MeLPPP-Oligomers mit neun Phenylringen, AM1 Niveau. Die Werte für X, Y und Z geben einen Punkt in einem kartesischen Koordinatensystem mit der Einheitslänge 1 Å an.

Nummer	Atom	X	Y	Z
13	С	-3.621000	0.000000	0.553000
14	${ m H}$	-1.620000	0.909000	2.561000
15	${ m H}$	-1.620000	-0.909000	2.561000
16	$^{\mathrm{C}}$	3.790000	0.000000	-0.515000
17	${ m H}$	1.188000	0.000000	3.247000
18	$^{\mathrm{C}}$	-3.290000	0.000000	-1.882000
19	$^{\mathrm{C}}$	3.762000	0.000000	1.886000
20	$^{\mathrm{C}}$	4.615000	0.001000	0.743000
21	$^{\mathrm{C}}$	-4.143000	0.000000	-0.739000
22	${ m H}$	-4.281000	0.000000	1.431000
23	$^{\mathrm{C}}$	-4.116000	0.000000	-3.139000
24	${ m H}$	3.995000	0.909000	-1.135000
25	${ m H}$	3.996000	-0.908000	-1.135000
26	$^{\mathrm{C}}$	4.284000	0.000000	3.177000
27	\mathbf{C}	5.997000	0.001000	0.873000
28	${ m H}$	-3.910000	0.908000	-3.760000
29	$^{\mathrm{C}}$	-5.529000	0.000000	-2.625000
30	$^{\mathrm{C}}$	-5.529000	0.000000	-1.199000
31	${ m H}$	-3.910000	-0.909000	-3.760000
32	${ m H}$	3.624000	0.000000	4.056000
33	\mathbf{C}	6.519000	0.001000	2.164000
34	Η	6.656000	0.001000	-0.006000
35	\mathbf{C}	5.666000	0.001000	3.307000
36	\mathbf{C}	-6.714000	-0.001000	-3.347000
37	C	-6.720000	0.000000	-0.476000
38	C	6.491000	0.001000	4.565000
39	C	-7.905000	-0.001000	-2.624000
40	C	-7.905000	0.000000	-1.198000
41	H	-6.718000	-0.001000	-4.446000
42	H	-6.717000	0.000000	0.623000
43	С	7.905000	0.001000	2.625000
44	H	6.285000	0.910000	5.185000
45	C	-9.291000	-0.001000	-3.085000
46	$^{\rm C}$	-9.319000	0.000000	-0.684000
47	C	7.905000	0.001000	4.051000
48	С	9.096000	0.001000	1.901000
49	H	6.285000	-0.908000	5.185000
50	С	-9.813000	-0.001000	-4.376000
51	С	-10.144000	-0.001000	-1.941000
52	H	-9.525000	-0.908000	-0.063000
53	H	-9.525000	0.909000	-0.064000
54	С	9.091000	0.001000	4.773000
55	С	10.281000	0.001000	2.623000
56	H	9.092000	0.001000	0.803000
57	С	-11.195000	-0.001000	-4.506000
58	С	-11.526000	-0.001000	-2.071000

Tabelle A.8: Optimierte Grundzustandsstruktur des MeLPPP-Oligomers mit neun Phenylringen, AM1 Niveau. Die Werte für X, Y und Z geben einen Punkt in einem kartesischen Koordinatensystem mit der Einheitslänge 1 Å an.

Nummer	Atom	X	Y	Z
59	Η	-9.154000	-0.002000	-5.254000
60	\mathbf{C}	10.281000	0.001000	4.050000
61	\mathbf{C}	11.695000	0.001000	2.108000
62	${ m H}$	9.094000	0.001000	5.871000
63	\mathbf{C}	-12.021000	-0.002000	-5.763000
64	\mathbf{C}	-12.048000	-0.001000	-3.363000
65	${ m H}$	-12.186000	0.000000	-1.193000
66	\mathbf{C}	11.667000	0.001000	4.510000
67	\mathbf{C}	12.521000	0.001000	3.364000
68	${ m H}$	11.900000	-0.907000	1.487000
69	${ m H}$	11.899000	0.910000	1.487000
70	\mathbf{C}	-13.434000	-0.002000	-5.249000
71	\mathbf{C}	-13.434000	-0.001000	-3.823000
72	${ m H}$	-11.815000	0.907000	-6.384000
73	${ m H}$	-11.815000	-0.911000	-6.383000
74	\mathbf{C}	12.206000	0.001000	5.786000
75	\mathbf{C}	13.895000	0.001000	3.513000
76	\mathbf{C}	-14.620000	-0.002000	-5.971000
77	\mathbf{C}	-14.625000	-0.001000	-3.100000
78	\mathbf{C}	13.600000	0.001000	5.926000
79	\mathbf{C}	14.431000	0.001000	4.810000
80	${ m H}$	11.556000	0.001000	6.673000
81	${ m H}$	14.560000	0.001000	2.639000
82	\mathbf{C}	-15.810000	-0.001000	-5.248000
83	\mathbf{C}	-15.810000	-0.001000	-3.822000
84	${ m H}$	-14.623000	-0.002000	-7.070000
85	${ m H}$	-14.622000	0.000000	-2.001000
86	${ m H}$	14.040000	0.001000	6.935000
87	${ m H}$	15.523000	0.001000	4.940000
88	\mathbf{C}	-17.197000	-0.001000	-5.708000
89	\mathbf{C}	-17.224000	0.000000	-3.306000
90	\mathbf{C}	-17.735000	-0.002000	-6.985000
91	\mathbf{C}	-18.050000	-0.001000	-4.562000
92	\mathbf{H}	-17.429000	0.908000	-2.685000
93	${ m H}$	-17.429000	-0.909000	-2.685000
94	\mathbf{C}	-19.129000	-0.001000	-7.125000
95	\mathbf{C}	-19.424000	-0.001000	-4.711000
96	\mathbf{H}	-17.085000	-0.002000	-7.871000
97	\mathbf{C}	-19.960000	-0.001000	-6.008000
98	${ m H}$	-20.089000	0.000000	-3.837000
99	${ m H}$	-19.569000	-0.002000	-8.133000
100	Η	-21.052000	-0.001000	-6.138000

Tabelle A.9: Optimierte Grundzustandsstruktur des MeLPPP-Oligomers mit elf Phenylringen, AM1 Niveau. Die Werte für X, Y und Z geben einen Punkt in einem kartesischen Koordinatensystem mit der Einheitslänge 1 Å an.

Nummer	Atom	X	Y	${f Z}$
1	С	0.000000	0.000000	0.000000
2	\mathbf{C}	0.000000	0.000000	1.426000
3	\mathbf{C}	1.191000	0.000000	-0.723000
4	\mathbf{C}	-1.386000	0.000000	-0.460000
5	\mathbf{C}	-2.239000	0.000000	0.683000
6	\mathbf{C}	-1.908000	0.000000	-1.752000
7	\mathbf{C}	-1.414000	0.000000	1.940000
8	Η	1.187000	0.000000	-1.821000
9	\mathbf{C}	2.376000	0.000000	-0.001000
10	\mathbf{C}	1.185000	0.000000	2.149000
11	Η	-1.249000	0.000000	-2.630000
12	\mathbf{C}	2.376000	0.000000	1.425000
13	\mathbf{C}	-3.621000	0.000000	0.553000
14	Η	-1.620000	0.909000	2.561000
15	Η	-1.620000	-0.909000	2.561000
16	\mathbf{C}	3.790000	0.000000	-0.515000
17	Η	1.188000	0.000000	3.247000
18	\mathbf{C}	-3.290000	0.000000	-1.882000
19	\mathbf{C}	3.762000	0.000000	1.886000
20	\mathbf{C}	4.615000	0.000000	0.742000
21	\mathbf{C}	-4.143000	0.000000	-0.739000
22	Η	-4.281000	0.000000	1.431000
23	\mathbf{C}	-4.116000	0.000000	-3.139000
24	Η	3.995000	0.909000	-1.135000
25	Η	3.995000	-0.909000	-1.135000
26	\mathbf{C}	4.284000	0.000000	3.177000
27	\mathbf{C}	5.997000	0.000000	0.872000
28	Η	-3.910000	0.909000	-3.760000
29	\mathbf{C}	-5.529000	0.000000	-2.625000
30	\mathbf{C}	-5.529000	0.000000	-1.199000
31	Η	-3.910000	-0.909000	-3.760000
32	H	3.624000	0.000000	4.056000
33	\mathbf{C}	6.519000	0.000000	2.164000
34	H	6.656000	0.000000	-0.006000
35	\mathbf{C}	5.666000	0.000000	3.307000
36	\mathbf{C}	-6.714000	0.000000	-3.347000
37	\mathbf{C}	-6.720000	0.000000	-0.476000
38	C	6.491000	0.000000	4.565000
39	C	-7.905000	0.000000	-2.624000
40	C	-7.905000	0.000000	-1.198000
41	H	-6.718000	0.000000	-4.446000
42	H	-6.717000	0.000000	0.623000
43	C	7.905000	0.000000	2.624000
44	H	6.285000	0.909000	5.185000
45	С	-9.291000	0.000000	-3.084000

Tabelle A.9: Optimierte Grundzustandsstruktur des MeLPPP-Oligomers mit elf Phenylringen, AM1 Niveau. Die Werte für X, Y und Z geben einen Punkt in einem kartesischen Koordinatensystem mit der Einheitslänge 1 Å an.

Nummer	Atom	X	Y	Z
46	С	-9.319000	0.000000	-0.684000
47	\mathbf{C}	7.905000	0.000000	4.051000
48	\mathbf{C}	9.096000	0.000000	1.901000
49	Η	6.285000	-0.909000	5.185000
50	\mathbf{C}	-9.813000	0.000000	-4.376000
51	\mathbf{C}	-10.144000	0.000000	-1.941000
52	Η	-9.525000	-0.909000	-0.063000
53	Η	-9.525000	0.909000	-0.063000
54	C	9.090000	0.000000	4.773000
55	\mathbf{C}	10.281000	0.000000	2.623000
56	Η	9.092000	0.000000	0.803000
57	C	-11.195000	0.000000	-4.506000
58	C	-11.526000	0.000000	-2.071000
59	H	-9.154000	0.000000	-5.254000
60	C	10.281000	0.000000	4.050000
61	C	11.695000	0.000000	2.109000
62	H	9.093000	0.000000	5.871000
63	C	-12.021000	0.000000	-5.763000
64	C	-12.048000	0.000000	-3.363000
65	H	-12.186000	0.000000	-1.193000
66	C	11.667000	0.000000	4.510000
67	C	12.520000	0.000000	3.367000
68	H	11.901000	-0.909000	1.489000
69	H	11.901000	0.909000	1.489000
70	C	-13.434000	0.000000	-5.249000
71	С	-13.434000	0.000000	-3.823000
72	Н	-11.815000	0.909000	-6.384000
73	H	-11.815000	-0.909000	-6.384000
74	С	12.189000	0.000000	5.802000
75 70	С	13.902000	0.000000	3.497000
76	С	-14.620000	0.000000	-5.971000
77 70	С	-14.625000	0.000000	-3.100000
78 70	С	$13.571000 \\ 14.424000$	0.000000	5.932000
79	С		0.000000	4.788000
80	H H	11.530000	0.000000	6.680000
81		14.561000	0.000000	2.618000
82	С	-15.810000	0.000000	-5.248000
83	С	-15.810000 -14.623000	0.000000	-3.822000 -7.070000
$\frac{84}{85}$	H H	-14.623000	0.000000 0.000000	
86	С	14.396000	0.000000	-2.002000 7.189000
80 87	C		0.000000	
	Н	15.810000	-0.909000	5.249000
88 80	С	14.191000		7.809000 -5.708000
89 90	C	-17.197000 -17.224000	0.000000 0.000000	-3.708000 -3.306000
	C			
91	U	15.810000	0.000000	6.675000

Tabelle A.9: Optimierte Grundzustandsstruktur des MeLPPP-Oligomers mit elf Phenylringen, AM1 Niveau. Die Werte für X, Y und Z geben einen Punkt in einem kartesischen Koordinatensystem mit der Einheitslänge 1 Å an.

Nummer	Atom	X	Y	Z
92	С	17.001000	0.000000	4.525000
93	${ m H}$	14.191000	0.908000	7.809000
94	\mathbf{C}	-17.735000	0.000000	-6.985000
95	\mathbf{C}	-18.050000	0.000000	-4.562000
96	${ m H}$	-17.429000	0.909000	-2.685000
97	${ m H}$	-17.429000	-0.909000	-2.685000
98	\mathbf{C}	16.996000	0.000000	7.397000
99	\mathbf{C}	18.186000	0.000000	5.247000
100	${ m H}$	16.998000	0.000000	3.427000
101	\mathbf{C}	-19.129000	0.000000	-7.125000
102	\mathbf{C}	-19.424000	0.000000	-4.712000
103	${ m H}$	-17.085000	0.000000	-7.871000
104	\mathbf{C}	18.186000	0.000000	6.674000
105	\mathbf{C}	19.600000	0.000000	4.732000
106	${ m H}$	16.999000	0.000000	8.495000
107	\mathbf{C}	-19.960000	0.000000	-6.008000
108	${ m H}$	-20.089000	0.000000	-3.837000
109	${ m H}$	-19.569000	0.000000	-8.133000
110	\mathbf{C}	19.572000	0.000000	7.134000
111	\mathbf{C}	20.426000	0.000000	5.988000
112	${ m H}$	19.805000	-0.909000	4.111000
113	${ m H}$	19.805000	0.908000	4.111000
114	${ m H}$	-21.052000	0.000000	-6.139000
115	\mathbf{C}	20.111000	0.000000	8.410000
116	\mathbf{C}	21.800000	0.000000	6.137000
117	\mathbf{C}	21.505000	0.000000	8.550000
118	${ m H}$	19.461000	0.000000	9.297000
119	\mathbf{C}	22.336000	0.000000	7.434000
120	${ m H}$	22.465000	0.000000	5.262000
121	${ m H}$	21.945000	0.000000	9.559000
122	H	23.428000	0.000000	7.564000

A.6 Abkürzungsverzeichnis

AM1 Austin Model 1, semiempirische Methode

AO Atomorbital

CASPT2 Complete Active Space, Perturbation Theory 2nd Order

CI Configuration Interaction

DCI Configuration Interaction Doubles
DMRG Density Matrix Renormalisation Group

EELS Electron Energy Loss

EPH Erweitertes Peierls-Hubbard Modell

HF Hartree Fock

HOMO Highest Occupied Molecular Orbital

GP Geminate Pair

INDO/S Intermediate Neglect of Differential Overlap for Spectroscopy

L Zahl der Gitterplätze

LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MeLPPP Methylsubstituiertes, leiterartiges Poly-p-phenylen

MO Molekülorbital

MP2 Störungstheorie nach Møller und Plesset zweiter Ordnung

N Teilchenzahl

NMR Nuclear Magnetic Resonance

PA Polyacetylen

PM3 semiempirische Methode

PPP Poly-p-phenylen
PPV Polyphenylen-vinylen

 $\begin{array}{ccc} \operatorname{PT} & & \operatorname{Polythiophen} \\ \operatorname{S}_{X} & & \operatorname{Singulett} \operatorname{Zust\"{a}nde} \end{array}$

 σ Spinvariable

SCI Configuration Interaction Singles

SSH Su Schrieffer Heeger

SSF Site Selective Fluorescence

 T_X Triplett Zustände UV-Vis Ultraviolet-Visible

ZPE Zero Point Energy (Nullpunktschwingungsenergie)

Sowie die Abkürzungen des Periodensystems der Elemente.

Literaturverzeichnis

- [1] A.J. Heeger, Angew. Chem. 113, 2660 (2001).
- [2] "... Schon heute übersteige die Energieeffizienz von OLED die von Glühlampen, sagt Schott-Forscher Dr. Dirk Hertel. ..." K. Jopp, *Handelsblatt* vom 31.10.2001.
- [3] Springer Series in Solid-State Sciences, Band 102, Conjugated Conducting Polymers, H. Kiess (Hrsg.), Springer Berlin-Heidelberg-New York, 1992.
- [4] J. March, Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms, and Structure, vierte Auflage, John Wiley & Sons New York, 1992.
- [5] M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, vierte überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York, 1991.
- [6] J.M.G. Cowie, Chemie und Physik der synthetischen Polymeren, Vieweg Braunschweig, 1997.
- [7] Yu.V. Romanovskii, A. Gerhard, B. Schweitzer, U. Scherf, R.I. Personov, H. Bässler, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1027 (2000).
- [8] G. Horowitz, in *Semiconducting Polymers*, G. Hadziioannou, P.F. van Hutten (Hrsg.), Wiley-VCH Weinheim, 2000.
- [9] J.H. Schön, S. Berg, Ch. Kloc, B. Batlogg, Science 287, 1022 (2000).
- [10] A. Haglfeld, M. Grätzel, Acc. Chem. Res. 33, 269 (2000).
- [11] J.H. Schön, Ch. Kloc, A. Dodabalapur, B. Batlogg, Science 289, 599 (2000).
- [12] J.H. Schön, S. Berg, Ch. Kloc, B. Batlogg, Science **290**, 963 (2000).
- [13] J.H. Schön, phys. stat. sol. (b) **226**, 257 (2001).
- [14] E.J. Samuelsen, J. Maardalen, in *Handbook of conductive molecules and polymers*, Band 3, H.S. Nalwa (Hrsg.), Wiley Chichester, 1997.

- [15] G. Lieser, M. Oda, T. Miteva, A. Meisel, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, Macromolecules 33, 4490 (2000).
- [16] M. Pope, C.E. Swenberg (Hrsg.), *Electronic processes in organic crystals*, Clarendon Press Oxford, 1982.
- [17] H. Bässler, phys. stat. sol. (b) 175, 15 (1993).
- [18] G. Wegner, K. Müllen (Hrsg.), Electronic Materials: The Oligomer Approach, Wiley-VCH Weinheim, 1996.
- [19] I.N. Levine, Quantum Chemistry, vierte Auflage, Prentice-Hall, 1991.
- [20] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*, zweite Auflage, Plenum Press New York, 1990.
- [21] B.O. Roos, K. Andersson, M.P. Fülscher, P.-Å. Malmqvist. L. Serrano-Andres, K. Pierloot, M. Merchan, Adv. Chem. Phys. 93, 216 (1996).
- J.E. Ridley, M.C. Zerner, Theo. Chim. Acta 32, 111 (1973).
 M.C. Zerner, in Reviews of Computational Chemistry, Band 2, K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd (Hrsg.), VCH Publishing New York, 1991.
- [23] Zum Beispiel:
 S. Abe, J. Yu, W.P. Su, Phys. Rev. B 45, 8264 (1992).
 D. Yaron, R. Silbey, Phys. Rev. B 45, 11655 (1992).
 M.Y. Larentiev, W. Barford, S.J. Martin, H. Daly, R.J. Bursill, Phys. Rev. B 59, 9987 (1999).
- W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger, Phys. Rev. Lett. 42, 1698 (1979).
 W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger, Phys. Rev. B 22, 2099 (1980).
- [25] E. Heilbronner, H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, VCH Weinheim, 1995.
- [26] R.S. Knox, in Solid State Physics, Band 5: Theory of Excitons, F. Seitz, D. Turnbull (Hrsg.), Academic Press New York London, 1963.
 H. Haken, Quantentheorie des Festkörpers, B.G. Teubner Stuttgart 1993.
- [27] J.B. Foresman, M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **96**, 135 (1992).
- [28] V.I. Arkhipov, E.V. Emelianova, H. Bässler, *Phys. Rev. Lett* 82, 1321 (1999).
- [29] D. Hertel, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, Marburg, 2000.

- [30] S.F. Alvarado, P.F. Seidler, D.G. Lidzey, D.D.C. Bradley, *Phys. Rev. Lett.* 81, 1082 (1998).
 A. Horvath, G. Weiser, C. Lapersonne-Meyer, M. Schott, S. Spagnoli, *Phys. Rev. B* 53, 13507 (1996).
- [31] M. Rohlfing, S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* 82, 1959 (1999).
 J.-W. van der Horst, P.A. Bobbert, P.H.L. de Jong, M.A.J. Michels, G. Brocks, P.J. Kelly, *Phys. Rev. B* 61, 15817 (2000).
- [32] A. Köhler, D.A. dos Santos, D. Beljonne, Z. Shuai, J.-L. Brédas, A.B. Holmes, A. Kraus, K. Müllen, R.H. Friend, *Nature* **392**, 903 (1998).
- [33] D. Guo, S. Mazumdar, S.N. Dixit, F. Kajzar, F. Jarka, Y. Kawabe, N. Peyghambarian, *Phys. Rev. B* 48, 1433 (1993).
- [34] R.A. Marcus, Angew. Chem. 105, 1161 (1993).
- [35] A. Miller, E. Abrahams, Phys. Rev. 120, 745 (1960).
- [36] D.L. Dexter, J. Chem. Phys. 21, 836 (1953).
- [37] G. Juzeliunas, D.L. Andrews, in *Advances in Chemical Physics*, Band 112, I. Prigogine, S.A. Rice (Hrsg.), John Wiley & Sons Inc. New York, 2000.
- [38] S.D. Baranovskii, T. Faber, F. Hensel, P. Thomas, *J. Phys. Condens. Mat.* **9**, 2699 (1997).
- [39] R.S. Mulliken, W.C. Ermler, Diatomic Molecules, Academic Press, New York, 1977.
 R.S. Mulliken, W.C. Ermler, Polyatomic Molecules, Academic Press, New York, 1981.
 A. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, Chem. Rev. 88, 899 (1988).
 R.F.W. Bader, Atoms in Molecules, Clarendon Press, Oxford 1990.
 R.F.W. Bader, Chem. Rev. 91, 893 (1991).
- [40] J. Rissler, H. Bässler, F. Gebhard, P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. B* **64**, 045122 (2001).
- [41] H. Haug, S.W. Koch, Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapur, 1990.
- [42] M.G. Harrison, S. Möller, G. Weiser, G. Urbasch, R.F. Mahrt, H. Bässler, Phys. Rev. B 60, 8650 (1999).
- [43] M. Knupfer, J. Fink, E. Zojer, G. Leising, D. Fichou, *Chem. Phys. Lett.* **318**, 585 (2000).

- [44] S. Barth, H. Bässler, U. Scherf, K. Müllen, Chem. Phys. Lett. 288, 147 (1998).
- [45] J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, U. Scherf, Adv. Mater. 7, 292 (1995).
 J. Grimme, U. Scherf, Macromol. Chem. Phys. 197, 2297 (1996).
- [46] U. Scherf, A. Bohnen, K. Müllen, Macromol. Chem. 193, 1127 (1992).
- [47] Ein konkreter Beleg für diese Behauptung wird nicht gegeben. Dafür sind hier die Stellen der Arbeit zusammengefaßt, die direkte Argumente und indirekte Hinweise für ihre Gültigkeit liefern.
 - Bindungen mit σ -Symmetrie können nicht an Konjugation teilnehmen (Seite 2).
 - Es gibt keine Bindungsverkürzung in den Methylenbrücken, obwohl Wasserstoffstubstituenten nicht durch Symmetrieverbot an der Konjugation gehindert sind (Seite 30).
 - Es gibt keine σ -Beiträge zu $P_{s,0}(i,j)$ und keine Beiträge der Wasserstoffatome (Seite 46).
- [48] U. Lemmer, S. Heun, R.F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E.O. Göbel, K. Müllen, H. Bässler, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 373-378 (1995).
- [49] An die niederenergetische Flanke der Absorptionsbande wird eine Gaußkurve angepaßt und deren Breite bestimmt. Der Unterschied zwischen dieser Kurve und der wirklichen Linienform kann zum Beispiel durch spektrale Diffusion erklärt werden.
- [50] B. Schweitzer, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, Marburg, 1999.
- [51] Yu. N. Romanovskii, unveröffentlichte Ergebnisse (2000).
- [52] D. Hertel, S. Setaywsh, H.-G. Nothofer, U. Scherf, K. Müllen, H. Bässler, Adv. Mat. 13, 65 (2001).
- [53] J. Cornil, D. Beljonne, D.A. dos Santos, Z. Shuai, J.-L. Brédas, Synth. Met. 78, 209 (1996).
- [54] Allerdings ist von J. Cornil und einem Gutachter eingewandt worden, daß die durchgeführten Rechnungen größeninkonsistent seien. Dies sollte für semiempirische Methoden allerdings nicht gelten. Sie schlagen vor, den aktiven Raum auf zum Beispiel vier MOs pro Phenylring zu verkleinern. Dies sollte die Steigung der erhaltenen Geraden verbessern. Dies bleibt jedoch noch zu überprüfen, und ändert nichts daran, daß die Gerade immer noch um einen konstanten Wert zu höheren Energien verschoben wäre.

- [55] E.J.W. List, J. Partee, J. Shinar, U. Scherf, K. Müllen, E. Zojer, W. Graupner, G. Leising, Synth. Met. 111, 509 (2000).
- [56] J.A. Pople, D.L. Beveridge, P.A. Dobosh, J. Chem. Phys. 47, 2026 (1967).
- [57] F.H.L. Essler, F. Gebhard, E. Jeckelmann, Phys. Rev. B 64, 125119 (2001).
- [58] Lecture Notes in Physics, Band 258, Density-Matrix Renormalisation, A New Numerical Method in Physics, I. Peschel, X. Wang, M. Kaulke, K. Halberg (Hrsg.), Springer Berlin-Heidelberg [u.a.], 1999.
- [59] D. Yaron, E.E. Moore, Z. Shuai, J.L. Brédas, J. Chem. Phys. 108, 7451 (1998).
- [60] M. Boman, R.J. Bursill, Phys. Rev. B 57, 15167 (1998).
- [61] S. Pleutin, J.-L. Fave, J. Phys.: Condens. Matter 10, 3941 (1998).
- [62] E. Jeckelmann, Phys. Rev. B 57, 11838 (1998).
- [63] T.D. Kühner, S.R. White, Phys. Rev B 60, 335 (1999).
 E. Jeckelmann, F. Gebhard, F.H.L. Essler, Phys. Rev. Lett. 85, 3910 (2000).
 S. Ramasesha, S.K. Pati, Z. Shuai, J.-L. Brédas (Hrsg.), Advances in Quantum Chemistry, Band 38, Academic Press Inc. San Diego, 2001.
- [64] H.-J. Egelhaaf, D. Oelkrug, W. Gebauer, M. Sokolowski, E. Umbach, Th. Fischer, P. Bäuerle, *Opt. Mater.* **98**, 59 (1998).
- [65] A.O. Gogolin, A.A. Nersesyan, A.M. Tsvelik, *Bosonization in Strongly Correlated Systems*, Cambridge University Press Cambridge, 1999.
- [66] Springer Tracts in Modern Physics, Band 137, The Mott Metal-Insulator Transition, F. Gebhard, Springer Berlin-Heidelberg-New York, 1997.
- [67] S. Abe, J. Yu, W.P. Su, Phys. Rev. B 45, 8264 (1992).
- [68] F. Gebhard, A. Grage, analytische Rechnungen zur Störungstheorie erster und zweiter Ordnung, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [69] "A bad theory that fits experiments, remains a bad theory." (P. Nozières)
- [70] E.K.U. Gross, E. Runge, Vielteilchentheorie, Teubner Stuttgart, 1986.
- [71] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [72] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, erste korrigierte Auflage, McGraw-Hill Publishing Company New York, 1982.

- [73] E.R. Davidson, J. Comput. Phys. 17, 87 (1975).
 E.R. Davidson, Comput. Phys. Commun. 53, 49 (1989).
- [74] R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, J. Chem. Phys. 54, 724 (1971).
 W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, J. Chem. Phys. 56, 2257 (1972).
 P.C. Hariharan, J.A. Pople, Mol. Phys. 27, 209 (1974).
 M.S. Gordon, Chem. Phys. Lett. 76, 163 (1980).
 P.C. Hariharan, J.A. Pople, Theo. Chim. Acta 28, 213 (1973).
 G.A. Petersson, A. Bennett, T.G. Tensfeldt, M.A. Al-Laham, W.A. Shirley, J. Mantzaris, J. Chem. Phys. 89, 2193 (1988).
- [75] J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J. Am. Chem. Soc. 107, 3902 (1985).
- [76] J.J.P. Stewart, J. Comp. Chem. 10, 221 (1989).
- [77] Gaussian 94, Revision D4; M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [78] CAChe 3.1, Oxford Molecular Ltd., 1997.